
1 Blassgelb
2 Hellgelb.
3 Gelb
4 Rothgelb
5 Gelbroth
6 Roth
Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns
Carl Neubauer, Alexander Ellinger, Hugo Huppert, Julius Vogel

Vorwort zur ersten Auflage.

Herr *C. Neubauer*, Assistent an meinem Laboratorium dahier, hat — aufgefordert von einer Anzahl hiesiger Aerzte — denselben eine Reihe von Vorlesungen über die Analyse des Urins gehalten, welche in der neuern Zeit eine so wesentliche Umgestaltung erlitten und eine stets wachsende Bedeutung gewonnen hat.

Diese Vorlesungen gaben die erste Veranlassung zu dem vorliegenden Werkchen. Da Herr *Neubauer* dasselbe mit grossem Fleisse und auf Grundlage der neuesten Forschungen bearbeitet und fast alle aufgenommenen Methoden selbst geprüft hat, so wird es sowohl den Aerzten als auch den sie unterstützenden Pharmaceuten und Chemikern ein zuverlässiger Leitfaden bei Urinuntersuchungen und somit, wie ich glaube, eine recht willkommene Gabe sein.

Die Verleger haben bei der Ausstattung weder Kosten noch Mühe gescheut; alle Apparate sind durch schöne Holzschnitte

veranschaulicht und die microscopischen Gestalten der wesentlichsten normalen und abnormen Harnbestandtheile auf wirklich ausgezeichneten Tafeln dargestellt, so dass sich das Werkchen auch in dieser Beziehung auf's Beste empfiehlt.

Wiesbaden, den 5. April 1854.

Prof. Dr. R. FRESENIUS.

Vorwort zur dritten Auflage.

Veranlasst durch eine Reihe von Vorlesungen, die ich einer Anzahl hiesiger Aerzte hielt, übergab ich die erste Auflage der vorliegenden Anleitung zur Analyse des Harns im Jahre 1854 dem ärztlichen und pharmaceutischen Publikum. Ich hatte bei der Ausarbeitung hauptsächlich nur einen Punkt, den praktischen, im Auge, und wollte ein Schriftchen liefern, nach dem man arbeiten könne. — Die freundliche Aufnahme die das Werkchen fand, die nachsichtige Beurtheilung, die demselben von Seiten sachverständiger Männer zu Theil wurde, gaben mir die erfreuliche Ueberzeugung, dass diese erste Arbeit nicht ganz ihren Zweck verfehlt hatte, waren mir aber auch zugleich, als das Werkchen schon im Jahre 1856 zum zweiten Mal erscheinen sollte, eine mächtige Triebfeder, das ganze Material vorher noch einmal gründlich durchzuarbeiten, und um zugleich einem mehrfach geäusserten Wunsche Rechnung zu tragen, übernahm Herr Professor *J. Vogel* die Bearbeitung des zweiten, die Semiotik des menschlichen Harns enthaltenden Theils. So wanderte in seiner neuen Form das Schriftchen 1856 zum zweiten Mal in die Welt. Auch diesmal hat das Werkchen sich seine Freunde erhalten, so dass mir schon nach so kurzer Zeit abermals die Freude wird, dasselbe auf's Neue dem betreffenden Publikum vorlegen zu können. Auch bei dieser dritten Auflage habe ich hauptsächlich auf die practische Seite mein Augenmerk gerichtet, es sollte sowohl dem practischen Arzte als den sie häufig unterstützenden Pharmaceuten ein treuer Leitfaden bei ihren Harnuntersuchungen sein, es sollte aber auch namentlich dem studirenden Mediziner das chemische Verhalten der im Harn normal und abnorm vorkommenden Stoffe zur klaren Anschauung bringen. — In dem ersten Abschnitte, der das chemische

Verhalten aller im Harn normal und abnorm vorkommenden Stoffe, ferner geprüfte Vorschriften zu ihrer Darstellung und Auffindung enthält, wurden daher auch diesmal die Fortschritte der Wissenschaft mit Sorgfalt nachgetragen, und ebenso gaben mir grosse Reihen von Harnuntersuchungen, die ich theilweise selbst ausführte oder von Medizinern und Pharmaceuten im hiesigen Laboratorium gemacht sind, manche Gelegenheit zur Abänderung und Verbesserung der im zweiten Abschnitt beschriebenen quantitativen Bestimmungsmethoden. — Bei den riesigen Fortschritten, die die organische und namentlich auch die physiologische Chemie in unserer Jetztzeit macht, war nun eine Vergrösserung des Volums bei dieser neuen Auflage nicht gut zu umgehen.

Was die microscopischen Untersuchungen betrifft, so werden diese sicherlich durch die beigegebenen Abbildungen wesentlich erleichtert. Meine Bitte an den Herrn Verleger des Funke'schen Atlas der physiologischen Chemie, die betreffenden Objecte für mein Werkchen copiren zu dürfen, hatte derselbe die grosse Freundlichkeit zu erfüllen, wofür ich hiermit meinen wärmsten Dank abstatte.

Endlich habe ich noch zu bemerken, dass die für die physiologische Chemie so interessante und im vorliegenden Werkchen häufiger citirte Entdeckung von *Bechamp*, die künstliche Darstellung des Harnstoffs durch Oxydation der Proteinkörper in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali, auf einem Irrthum zu beruhen scheint. *Städeler* theilt nämlich in einer nach Vollendung des Druckes erschienenen Arbeit mit, dass es ihm bei sorgfältiger Wiederholung der Versuche von *Bechamp* durchaus nicht gelungen sei, Harnstoff zu erhalten, sondern statt dessen nur Benzoesäure, und glaubt, dass *Bechamp* diese irrthümlicher Weise für Harnstoff gehalten habe. (Journ. f. pr. Chem. Bd. 72, pag. 251.)

So möge denn das Werkchen in seiner neuen Form zum dritten Mal hinauswandern, möge es die alten Freunde erhalten, auch wohl noch neue erwerben und den Zweck, den wir bei der Bearbeitung redlich anstrebten, nicht ganz verfehlen.

Wiesbaden, im Januar 1858.

C. Neubauer.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Nachdem die erste Auflage des vorliegenden Werkes erschienen war, wurde von Aerzten mehrfach der Wunsch ausgesprochen, neben der Anleitung zur Untersuchung des Harns auch eine Anleitung zur Beurtheilung der durch die Analyse gefundenen Veränderungen dieser Flüssigkeit zu besitzen. Diesem Wunsche Rechnung tragend, fragte Herr Dr. *Neubauer,* als eine neue Auflage nöthig wurde, bei mir an: ob ich es nicht übernehmen wolle, eine solche Anleitung zu bearbeiten? Seit Jahren mit Untersuchungen des Urines Gesunder und Kranker und mit der Verwerthung ihrer Ergebnisse für klinische Zwecke beschäftigt, ging ich um so lieber auf diesen Antrag ein, als das Werkchen schon in seiner ersten Form sich eines so grossen Beifalles und einer so weiten Verbreitung unter dem ärztlichen Publikum zu erfreuen hatte. Bei der Bearbeitung nahm ich vorzugsweise Rücksicht auf die mir durch jahrelange Erfahrungen bekannt gewordenen Bedürfnisse der praktischen Aerzte. Manche subtilen physiologischen Probleme, vieles Unsichere, im Augenblick noch einer soliden Basis Ermangelnde, wurde desshalb ganz ausgeschlossen oder nur kurz angedeutet. Eine vollständige Benutzung und Anführung der vorhandenen Literatur lag bei der beabsichtigten Form der Bearbeitung, die möglichste Kürze erheischte, nicht

im Plane; und wo mir Hunderte von Analysen zu Gebote standen, die von mir selbst oder unter meinen Augen angestellt worden waren, glaubte ich einzelne Untersuchungen Anderer unangeführt lassen zu können. Dennoch bedauere ich lebhaft, dass ungünstige äussere Verhältnisse: die Vorbereitungen zum Eintritt in einen neuen Wirkungskreis, und eine längere Trennung von fast allen literarischen Hülfsmitteln, welche gerade in die Zeit der Bearbeitung fielen, es mir unmöglich machten, manche fremde Erfahrungen in der Ausdehnung zu benützen, wie ich es gewünscht hätte.

Wiederholte Anfragen, woher man die zur Harnanalyse nöthigen Apparate und titrirten Lösungen beziehen könne, liessen es wünschenswerth erscheinen, dem Werk als Anhang einige hierauf bezügliche Nachweisungen beizugeben.

Manche Physiologen, Aerzte und Kliniker theilen meine Ueberzeugung, dass die Medicin zunächst hauptsächlich von Studien im Gebiete des Stoffwechsels eine reiche Ausbeute zu erwarten habe, und dass dieser Richtung, natürlich neben sorgfältiger Berücksichtigung aller übrigen, der physikalischen, pathologisch-anatomischen, neurologischen, psychischen etc. Verhältnisse, die nächste Zukunft in der Theorie und Praxis der Medicin gehöre. Den Meisten derselben erschien jedoch bisher dieser Pfad noch gar zu rauh und steil, für praktische Aerzte vollends ganz ungangbar. Möge der vorliegende Versuch, zunächst für einen Theil dieses Gebietes, den Beweis liefern, dass die Hindernisse nicht unüberwindlich sind. Die materielle Ausbeute ist allerdings bis jetzt nur eine beschränkte, sie wird aber in dem Maasse wachsen, als die Betheiligung an solchen Untersuchungen eine allgemeinere wird. Je schneller die hier mitgetheilten Resultate veralten und die nachfolgende Anleitung durch eine bessere, vollständigere ersetzt sein wird, um so mehr wird sich der Verfasser freuen!

Giessen, im November 1855.

J. Vogel.



Vorrede zur dritten Auflage.

In der vorliegenden dritten Auflage hat auch der zweite Theil manche Zusätze erhalten, namentlich durch mehrere instructive Krankheitsgeschichten und durch Hinzufügung einer Anleitung zur Untersuchung der Harnconcretionen. Mögen dieselben etwas dazu beitragen, die Brauchbarkeit des Werkchens zu erhöhen und demselben neue Freunde zu erwerben!

Halle a. S., im Januar 1858.

J. Vogel.



ANALYSE DES HARNS.



ERSTER THEIL.

Die Lehre von den Eigenschaften und dem Verhalten der im Harn vorkommenden Bestandtheile zu Reagentien und unter dem Microscop, sowie Anleitung zur qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchung des normalen wie abnormen Harns

von

CARL NEUBAUER.



Inhalt.

Erster Theil von C. Neubauer.

Zweiter Theil von J. Vogel.

Alphabetisches Sachregister.

Einleitung.

Mit der schnellen Entwickelung der Chemie in den letzten Decennien ist auch ihre Rückwirkung auf andere Doctrinen und Gewerbe nicht ausgeblieben. — Wo finden wir jetzt einen rationellen Fabrikanten oder Landwirth, der nicht, durchdrungen von der Wichtigkeit derselben, Chemie mit Eifer betreibt? Wer kann es bezweifeln, welche wichtigen Dienste sie der gesammten Heilkunde geleistet hat und noch leisten wird? Physiologie und Pathologie, sie verdanken einen grossen Theil ihres Emporblühens der Entwickelung dieser jungen Wissenschaft.

Wie einfach haben sich die Processe der Respiration und Ernährung gestaltet, nachdem die Chemie mit Wage und Gewicht den Stoffwechsel bestimmte. Das eifrige Studium des letzteren ist es, dessen Bedeutung die Physiologen und Mediciner lange eingesehen haben; sie selbst legen Hand an, um sich Rechenschaft zu geben, über die schnellere oder langsamere Umsetzung der Gebilde.

Die zoochemische Analyse musste durch den regen Eifer so Vieler emporblühen und einer schnellen Entwickelung entgegengehen. Sie lehrte bald, dass besonders der Harn das Magazin der Zersetzungsproducte thierischer Gebilde ist, und dass dessen Studium bündige Aufschlüsse über die vegetativen Processe im kranken, wie im gesunden Körper verspricht.

Mit grossem Fleiss ist daher seit dem ersten Entstehen der zoochemischen Analyse gerade dieses Secret bearbeitet. Eine Menge Körper wurden hier entdeckt, eine Menge Erscheinungen wurden beobachtet, die Rückschlüsse thun liessen auf die Verrichtungen des Organismus.

Leider aber war bis auf kurze Zeit der Weg den Aerzten noch immer schwer zugänglich, und die Analyse des Harns eine sehr zeitraubende und umständliche Arbeit. Wie anders hat sich dieses in der Neuzeit gestaltet; ausgerüstet mit den einfachsten und genauesten Methoden ist es jetzt den Medicinern möglich, in kurzer

Zeit einen Harn am Krankenbette zu prüfen, sei es zur Entdeckung einzelner gänzlich abnormer Bestandtheile, sei es zur Bestimmung der Quantität mehrerer im Harn vorkommender Stoffe. Gesellt sich hierzu noch ein rationeller Gebrauch des Microscops so sind alle Bedingungen gegeben, wodurch es gelingen wird, einen sicheren Schluss aus der Constitution des Harns auf die Veränderungen im Organismus zu machen.

In dem Folgenden werde ich zuerst eine Beleuchtung des normalen Harns im gesunden Zustande geben, und zugleich auf die eigenthümlichen Veränderungen aufmerksam machen, die derselbe durch die saure und alkalische Gährung erleidet. Es schliesst sich an diese erste Abtheilung das chemische Verhalten sämmtlicher im Harn vorkommender normaler wie abnormer, organischer wie unorganischer Bestandtheile, wobei ich auch besonders auf die Erscheinungen der einzelnen unter dem Microscop Rücksicht nehmen werde.

Der zweite Abschnitt behandelt ausschliesslich die verschiedenen Methoden der Gewichtsbestimmung mit ausführlicher Angabe der dabei nöthigen Cautelen, Manipulationen und etwaiger Modificationen. Der dritte dagegen enthält eine practische Anleitung zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Harns und seiner Sedimente, wie dieselben sich nach dem jetzigen Standpuncte der Chemie gestaltet hat.

Eine klare Uebersicht des ganzen Inhaltes liefert das folgende Schema:

I. Abtheilung:
  1. Physicalischer und chemischer Charakter des normalen Harns.
  2. Normale Bestandtheile.
     a) Organische.
     b) Unorganische.
  3. Abnorme Bestandtheile.
  4. Sedimente.
  5. Zufällige Bestandtheile.

II. Abteilung:
  Gewichtsbestimmung der verschiedenen organischen und unorganischen Bestandtheile.

III. Abtheilung:
  1. Practische Anleitung zur qualitativen Analyse.
  2. Erkennung der Sedimente unter dem Microscop.
  3. Practische Anleitung zur quantitativen Analyse.
  4. Practische Anleitung zur approximativen Schätzung der Menge.

Erste Abtheilung.

Physicalischer und chemischer Character des normalen Harns.

§. 1.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass der Harn, physiologisch betrachtet, ein eigenthümliches Secret des Organismus, und zwar besonders dazu bestimmter Organe, der Nieren, ist. Wir finden in ihm die durch die Umsetzung der Gebilde für den Thierkörper untauglich gewordenen Elemente und zwar als auflösliche, stickstoffhaltige und salzartige Verbindungen.

Fassen wir demnach zuerst allgemein die Bestandtheile des Harns ins Auge, so sind dieselben hauptsächlich solche, die als Producte der Stoffmetamorphose der thierischen Gewebe etc. anzusehen sind. Es gehören dahin vor Allem die organischen stickstoffhaltigen Körper des Harns: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatin und Kreatinin, ferner die Farb- und Extractivstoffe. — Unter diesen nimmt wieder im menschlichen Harn der Harnstoff die erste Stelle ein; er ist das hauptsächlichste Product der rückschreitenden Metamorphose der stickstoffhaltigen Körperbestandtheile, aus welchen er sicherlich durch die oxydirende Kraft des Organismus hervorgeht, was durch die neuesten Arbeiten von *Bechamp* sogar experimentell nachgewiesen ist. *Bechamp* gelang es nämlich durch Einwirkung eines sehr energischen Oxydationsmittels, des übermangansauren Kalis, auf Proteinkörper, Harnstoff künstlich darzustellen. Die Quelle des Harnstoffes kann aber auch noch eine andere sein und in einer überschüssigen Zufuhr stickstoffhaltiger Bestandtheile zum Blute ihren Grund haben, die dann wahrscheinlich ohne vorher erst zu Gewebe zu werden zum Theil in Harnstoff etc. verwandelt als ein Ueberschuss wieder durch die Nieren

thätigkeit entfernt werden. Auch diese Thatsache ist durch *Lehmanns* Versuche vollkommen bewiesen, da sich bei rein animalischer Nahrung nicht allein eine relative, sondern eine absolute Vermehrung der Harnstoffmenge innerhalb 24 Stunden herausstellte. — Ausser den eben genannten Körpern werden ferner noch die Mineralbestandtheile des Blutes, die für den Act des Lebens untauglich geworden sind, sowie manche andere, dem Organismus zugeführte, nicht dem Stoffwechsel dienende oder selbst schädlich eingreifende Stoffe, entweder unverändert oder nach vorhergegangener chemischer Umwandlung wieder mit dem Harn entleert. Endlich ist noch das Wasser zu nennen, durch dessen Ausscheidung die Nieren den Wassergehalt des Blutes reguliren und auf einer ziemlich constanten Grösse erhalten.

So tritt uns der Harn denn als eine sehr complexe Flüssigkeit entgegen, deren Constitution je nach den verschiedenen Thierklassen eine andere ist.

Einen nicht zu bezweifelnden Einfluss übt die Nahrung auf die Constitution des Harns aus, was sich namentlich bei dem Carni- und Herbivoren deutlich herausstellt. — Der Harn der fleischfressenden Säugethiere ist nicht wesentlich von dem menschlichen verschieden. Im frischen Zustande ist er klar, lichtgelb, von unangenehmem Geruch, bitterem Geschmack und saurer Reaction. Der Gehalt an Harnstoff ist bedeutend, dagegen tritt die Harnsäure oft bis zum gänzlichen Verschwinden zurück, erscheint aber bald vermehrt, sobald den Thieren ihre freie Bewegung genommen wird, wenn sie z. B. in Käfigen gehalten werden. — Ganz abweichend davon ist der Harn der Herbivoren, der sich schon durch seine stets trübe Beschaffenheit, seine alkalische Reaction, so wie seinen bedeutenden Gehalt an kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden leicht erkennen lässt. Oft enthält derselbe ziemlich viel Harnstoff, ist aber meistens auch reich an Hippursäure; Harnsäure fehlt endlich gänzlich darin und ebenso treten auch die phosphorsauren Salze sehr zurück. Oxalsaurer Kalk findet sich immer neben krystallisirtem kohlensauren Kalk im Sedimente dieses Harns.

Der Einfluss der Nahrung auf die Constitution des Harns tritt am deutlichsten hervor, wenn man z. B. Pflanzenfresser zwingt, nur animalische Nahrung zu verdauen, oder wenn man sie längere Zeit hungern lässt, so dass das Leben allein auf Kosten ihrer Körperbestandtheile unterhalten wird. Der Harn verliert dadurch sehr bald seine alkalische Reaction, wird sauer, Harnstoff tritt in bedeutenderer Menge auf, das Sediment von kohlensaurem

Kalk verschwindet und Harnsäure erscheint in bestimmbarer Menge. Der Harn nimmt also ganz den Character des der Carnivoren an, eine Thatsache, wovon man sich leicht bei Kaninchen überzeugen kann. Ganz dasselbe tritt im umgekehrten Falle ein, wenn man Fleischfresser nur mit vegetabilischer Nahrung füttert.

Ganz abweichend von dem Harn der Säugethiere ist der der Vögel, Amphibien etc., woraus wieder gefolgert werden kann, dass auch der Organisation der Thiere ein entschiedener Einfluss auf die Constitution des Harns eingeräumt werden muss.

Der normale menschliche Harn zeigt im Allgemeinen mehr Aehnlichkeit mit dem der Carnivoren. Frisch gelassen erscheint er klar von hell-bernsteingelber Farbe, deutlich saurer Reaction, bitter salzigem Geschmack und eigenthümlich aromatischem Geruch. — *Städeler* hat durch eine grössere Arbeit zuerst einiges Licht über die Riechstoffe des Harns verbreitet, die sich jedoch hauptsächlich auf Kuhharn erstreckte, aber auch auf menschlichen ausgedehnt wurde. *Städeler* ist es im Kuhharn gelungen, durch Destillation grosser Mengen eine Reihe eigenthümlicher flüchtiger Säuren als Ursache des Geruchs zu erkennen, unter denen die Phenylsäure und neben dieser die Tauryl-, Damalur- und Damolsäure zu nennen sind. Der menschliche Harn enthält ungleich geringere Mengen dieser Säuren, und nur bei bedeutenden Quantitäten die man in Arbeit nimmt, gelingt es, Phenylsäure mit ihren characteristischen Reactionen deutlich zu erkennen.

Das spec. Gew. des normalen menschlichen Harns kann von 1,005 bis 1,03 schwanken. —

Ueber die Ursache der constant sauren Reaction des normalen menschlichen Harns ist viel gestritten, bis endlich *Liebig* den Beweis lieferte, dass dieselbe hauptsächlich von sauren phosphorsauren Salzen herrühre. Nach Versuchen von *Lehmann* ist es jedoch in vielen Fällen nicht zu bezweifeln, dass auch freie Hippursäure und Milchsäure sich im Harn finden, die dann natürlich mit zur sauren Reaction beitragen. In einem verschlossenen Glase, gegen den Zutritt der Luft geschützt, lässt sich der Harn längere Zeit ohne eigentliche Zersetzung aufbewahren. Lassen wir aber der Luft freien Zutritt, so erleidet er eigenthümliche, nicht unwichtige Zersetzungen, die wir zunächst näher betrachten wollen.

Ueberlassen wir frischen Harn in einem nicht verschlossenen Gefässe sich selbst, so bemerken wir in den meisten Fällen alsobald die Bildung leichter Schleimwölkchen, die sich nach und nach zu Boden senken und in welchen man unter dem Microscop ein-

zelne Pflasterepithelialzellen der Blase und Urethren, sowie einzelne Schleimkörperchen, verbunden durch feinkörnige Schleimgerinsel, findet. Oft aber auch können wir mit Leichtigkeit die Ausscheidung eines Sediments von harnsaurem Natron sehen. Bei längerem Stehen jedoch, besonders bei mittlerer Temperatur, wird die saure Reaction stärker, und es scheiden sich an den Wänden des Glases und am Boden deutliche, meist gefärbte Krystalle von Harnsäure aus. In diesem Zustande steigender Säuerung bleibt er meistens einige Tage, aber auch zwei bis drei Wochen; endlich aber sehen wir plötzlich die Säure abnehmen, bis sie zuletzt ganz verschwindet. Der Harn verliert an Farbe, wird heller, bedeckt sich mit einer weisslichen irisirenden Haut und nimmt nach und nach alkalische Reaction an, welche sich schon durch einen widerlichen ammoniakalischen Geruch zu erkennen giebt. Jetzt sehen wir auch die Krystalle der Harnsäure verschwinden, und beobachten das Entstehen weisser Körnchen und farbloser, stark lichtbrechender, prismatischer Krystalle.

Diese Erscheinungen umfassen wir mit dem Namen der sauren und alkalischen Harngährung.

Scherer hat uns interessante Aufschlüsse über diese Zersetzung geliefert, die der Hauptsache nach folgende sind. Als erste Ursache der sauren Gährung glaubt er den Blasenschleim des Harns betrachten zu müssen. Er sieht denselben als Ferment an, das den extractiven Harnfarbestoff zu einer Umsetzung nöthigt; dieser zerfällt dadurch in Milchsäure und namentlich auch wohl Essigsäure, wodurch die Zunahme an freier Säure verursacht wird. Als Zeichen und wahrscheinlich auch als Vermittler dieses Gährungsactes zeigt der Harn unter dem Microscop jetzt beträchtliche Mengen von Gährungspilzchen, die in ihrem Aeusseren der Bierhefe sehr ähnlich, nur kleiner, sind und sich ganz wie diese durch Sprossenbildung vermehren und zu Gruppen aneinander reihen. (Taf. II, Fig. 1, 2 und 4). Durch die Entstehung der genannten starken Säuren werden nun natürlich die leicht zersetzbaren harnsauren Salze unter Abscheidung von Harnsäure zerlegt, die sich in wohl ausgebildeten Krystallen alsdann absetzt. Fast immer finden wir unter diesem harnsauren Sediment auch Krystalle von oxalsaurem Kalk, über deren Entstehung ich aber erst bei den Sedimenten ausführlicher sprechen werde. (Taf. II. Fig. 4.)

Hat die freie Säure sich endlich nach Verlauf kürzerer oder längerer Zeit verloren, so beginnt die zweite Periode der Harngährung, die alkalische. Der Harnstoff hat jetzt eine Zersetzung

erlitten und ist in kohlensaures Ammon übergegangen;*) sogleich verschwinden die ausgeschiedenen Krystalle von Harnsäure, und weissliche Körnchen von harnsaurem Ammon treten dafür an die Stelle. (Taf. II, Fig. 5.) Zu gleicher Zeit verbindet sich jedoch auch ein Theil des Ammoniaks mit der im Harn vorhandenen phosphorsauren Magnesia, und ausgezeichnet schöne Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde scheiden sich in grosser Menge aus. (Taf. II, Fig. 3, 5.) — Diese eigenthümliche Zersetzung steht mit der Bildung der Sedimente in innigem Zusammenhang und werde ich bei diesen darauf zurückkommen.

Von sämmtlichen im menschlichen Harn vorkommenden Stoffen ist ohnstreitig der Harnstoff der bei weitem am wichtigste, von dem wir schon oben gesehen haben, dass es hauptsächlich das letzte Endproduct der rückschreitenden Stoffmetamorphose ist. Der Harnstoff bildet das Mittelglied, durch welches der im Körper untauglich gewordene Stickstoff der unorganischen Natur zurükgegeben wird, denn einmal aus dem Körper entfernt, zerfällt er, mit faulenden verwesenden Stoffen in Berührung, äusserst leicht in Ammoniak und Kohlensäure, um in dieser Form als Pflanzennahrung den Kreislauf aufs Neue zu beginnen. — Dem Harnstoff zunächst steht die Harnsäure, die sicherlich ebenfalls durch Rückbildung der stickstoffhaltigen Körperbestandtheile entstanden ist; sie steht noch eine Staffel höher als der Harnstoff und zerfällt durch fortschreitende Oxydation endlich auch in Harnstoff und Kohlensäure. Ihre Menge ist ungleich geringer als die des Harnstoffs, auch findet sie sich nicht wie dieser in freiem Zustande, sondern gebunden an Basen, namentlich Natron.

Neben der Harnsäure treffen wir auch in jedem Harn geringe Mengen von Hippursäure an, deren Entstehung aber noch nicht bestimmt nachgewiesen ist, obgleich es wohl wahrscheinlich ist, dass auch diese auf ähnliche Weise wie der Harnstoff und die Harnsäure gebildet wird und ein Glied der regressiven Stoffmetamorphose ist. — Ausser diesen Körpern enthält jeder Harn noch geringe Mengen von Kreatin und Kreatinin, zwei Körper, die auch im Muskelsafte angetroffen werden, und ausserdem auch Farb- und

---

*) Neben dem kohlensauren Ammon scheinen auch geringe Mengen anderer flüchtiger Basen, sogenannter substituirter Ammoniake, sich zu bilden, von welchen *Dessaignes* bereits das Trimethylamin $N. \left\{ \begin{array}{l} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{array} \right.$ characterisirt durch seinen Geruch nach Seefischen bei der Destillation grosser Mengen vom Menschenharn beobachtet hat (Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 100 pag. 128).

Extractivstoffe, über deren chemische Natur, Entstehung etc. leider noch sehr wenig Positives bekannt ist. — Von Mineralbestandtheilen finden sich in jedem normalen Harn namentlich Phosphate, und zwar zuerst saures phosphorsaures Natron in nicht unbedeutender Menge, und neben diesem geringe Mengen von phosphorsauren Erden, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia. Ausserdem finden sich nicht unbedeutende Quantitäten von Chlormetallen, namentlich Chlornatrium, dann Chlorkalium und Spuren von Chlorammonium. Ein nie fehlender Bestandtheil ist endlich noch die Schwefelsäure, die wohl auf gleiche Weise wie die Phosphorsäure zum grössten Theil aus dem Schwefel- und Phosphorgehalt der verbrauchten Proteinverbindungen des Körpers stammt.

In der Harnasche lassen sich ferner noch Spuren von Eisen und Kieselsäure nachweisen.

Den bisher genannten organischen und unorganischen normalen Harnbestandtheilen stehen die pathologischen und sogenannten zufälligen gegenüber. Erstere sind namentlich: Albumin, Zucker, Gallenstoffe, Fett und mehrere andere, die bei bestimmten Störungen der Gesundheit im Harn angetroffen werden, während letztere, die zufälligen, sehr verschiedener Art sein können, je nachdem der eine oder der andere Körper zufällig oder absichtlich in den Organismus gebracht ist und nun auf diesem Wege entweder unverändert oder nach vorhergegangener chemischer Umwandlung wieder entfernt wird. Es wird über Letztere im 4. Abschnitt ausführlich die Rede sein.

Wir wollen nun die einzelnen Bestandtheile normale, organische und unorganische, sowie die pathologischen und zufälligen näher betrachten.

I. Normale Harnbestandtheile.

A. Organische.

§. 2.

Harnstoff.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	20,000
	Wasserstoff	6,666
	Stickstoff	46,667
	Sauerstoff	26,667
		100,000

Formel: $C_2\ H_4\ N_2\ O_2$

A. *Vorkommen.* Der Harnstoff findet sich im Harn der Säugethiere, Vögel und auch Reptilien und zwar am reichlichsten bei den Carnivoren. Allein ausser im Harn treffen wir denselben auch constant im Blute an, worin er sich besonders bei Nierenaffectionen (Brightsche Krankheit), oder auch nach Exstirpation der Nieren oft bedeutend vermehrt. Letzterer Umstand spricht dafür, dass der Harnstoff nicht in den Nieren, sondern im Blute und zwar aus untauglich gewordenen stickstoffhaltigen Stoffen, Trümmern der Gewebsmasse, sowie aus überschüssig in das Blut gebrachten stickstoffhaltigen Körpern durch einen Oxydationsprocess gebildet wird. Im Muskelsaft finden wir keinen Harnstoff, wohl aber andere Körper, z. B. Kreatin, aus dem wir künstlich Harnstoff zu erzeugen im Stande sind. Es ist daher wohl anzunehmen, dass diese Stoffe, wozu auch noch die im Blute sich findende Harnsäure gehört, durch die Einwirkung des Sauerstoffs und des freien Alkalis, im Blute in Harnstoff und andere Producte zerlegt werden, wovon ersterer nun durch die Nierenthätigkeit ausgeschieden wird. Bringen wir endlich Harnsäure, Kreatin, Glycin, Allantoin, Guanin, Thein, Leim oder überschüssige stickstoffreiche Nahrungsstoffe in das Blut, so werden diese Körper in Harnstoff und andere Producte zerlegt und bewirken daher sehr bald eine Vermehrung des Harnstoffs im Harn. *)

Die künstliche Bildung des Harnstoffs kann auf sehr verschiedene Weise bewerkstelligt werden, so geht namentlich das cyansaure Ammon, mit welchem der Harnstoff gleiche Elementarzusammensetzung hat, beim Erhitzen seiner Lösung sogleich in Harnstoff über. Ferner lässt er sich noch aus dem Kreatin, dem Allantoin, dem Aloxan, dem Oxamid und manchen anderen Körpern darstellen. — So liefert auch die Harnsäure durch Einwirkung stark oxydirender Mittel als letzte Producte nur Harnstoff, Kohlensäure und Wasser. — Nathansen ist es in der neuesten Zeit gelungen, noch zwei andere Bildungsweisen des Harnstoffs zu finden, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, dass der Harnstoff als das Amid der Kohlensäure anzusehen ist. Nathansen erhielt Harnstoff beim Erhitzen von Kohlensäure-Aether mit überschüssigem Ammoniak, sowie bei der Einwirkung von Chlor-Kohlenoxydgas auf

*) Ich muss hier auf eine interessante Arbeit von Führer und G. Ludwig über den physiologischen Ersatz der Milz und die Quellen des Harnstoffs im Archiv für physiolog. Heilkunde 1855, Heft 3 und 4, aufmerksam machen. Die Verfasser stellen als Resultat ihrer Untersuchung den Satz auf: der Harnstoff bei normaler Ernährung stammt vorzugsweise aus der Auflösung der Formbestandtheile des Blutes, und aller Luxusconsum fällt vorzugsweise ihrer übertriebenen Bildung und Rückbildung anheim.



trockenes Ammoniakgas. Ich kann beide Bildungsweisen bestätigen. — Von Wichtigkeit ist ferner, dass Bechamp durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Albumin, Fibrin etc. Harnstoff direct in alkalischer Lösung durch Oxydation von Proteinverbindungen erzeugt hat.

Ausser im Harn und Blut findet sich der Harnstoff noch in Fruchtwasser und der Glasflüssigkeit des Auges, endlich kommt er pathologisch, sobald die Abscheidung durch die Nieren unvollständig oder gar nicht erfolgt, in vielen Flüssigkeiten, so in hydropischen Exsudaten, im Erbrochenen (bei Urämie), im Schweiss, der Galle etc. vor.

Der Harn eines gesunden Menschen enthält im Durchschnitt bei gemischter Nahrung 2,5 — 3,2% Harnstoff, so dass innerhalb 24 Stunden zwischen 22 und 35 Grm. entleert werden. Die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffs ist aber sehr variabel und namentlich sehr abhängig von der Nahrung. So fand Lehmann, dass bei rein animalischer Kost die gewöhnliche 24stündige Menge um $^2/_5$ vermehrt wurde. Diese Vermehrung soll sehr bald nach dem Genusse stickstoffreicher Nahrung eintreten und oft $^5/_6$ von dem mit der Nahrung aufgenommenen Stickstoff in 24 Stunden als Harnstoff wieder aus dem Körper durch die Nierenthätigkeit entfernt werden.

B. *Darstellung.*

1. Aus dem Harn. Zwei Volum Harn versetzt man mit 1 Vol. Barytlösung, wie dieselbe zur quantitativen Harnstoffbestimmung benutzt wird, filtrirt den entstandenen Niederschlag von phosphorsaurem und schwefelsaurem Baryt ab und verdampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdampft nach dem Filtriren abermals zur Trockne und behandelt die jetzt gebliebene Salzmasse mit absolutem Alkohol. Diese Lösung enthält jetzt reinen Harnstoff, der nach dem Verdunsten in farblosen Nadeln krystallisirt. Sollte der so dargestellte Harnstoff noch nicht ganz farblos sein, so kann man ihn durch Behandlung mit etwas reiner Thierkohle leicht absolut farblos erhalten.

2. Aus cyansaurem Ammon. 80 Grm. entwässertes Blutlaugensalz schmilzt man bei gelindem Feuer mit 30 Grm. kohlensaurem Kali so lange, bis eine herausgenommene Probe zu einem farblosen Glase erstarrt. Ist dieser Punkt eingetreten, so nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und setzt in kleinen Portionen sehr allmählich 150 Grm. Mennige zu, erhitzt darauf etwa noch 10 Minuten unter häufigem Umrühren und giesst die Masse auf eine

Eisenplatte aus. Nach dem Erkalten weicht man das rohe cyansaure Kali mit einer Lösung von 80 Grm. schwefelsaurem Ammon in 4—500 Grm. Wasser auf, filtrirt, wenn alles zergangen ist, und verdampft das Filtrat zur Trockne. Die trockne Salzmasse zieht man mit kleinen Portionen Alkohol (1—200 Grm. 30%) mehrmals kochend aus, filtrirt, destillirt den Alkohol wieder ab und lässt krystallisiren.

C. *Microscopisches Verhalten.* Scheidet sich der reine Harnstoff aus einer concentrirten Lösung schnell aus, so erscheint er unter dem Miscroscop in Form weisser seidenglänzender Nadeln. Lassen wir jedoch die Krystallisation aus verdünnten Lösungen langsam erfolgen, so bildet er weisse, fast durchsichtige, schön seidenglänzende, gestreifte, vierseitige Säulen, deren Enden durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen sind. *Funke, Taf. II. Fig. 4.*

D. *Chemisches Verhalten.* Der Harnstoff besitzt einen bitterlich kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Seine Krystalle enthalten kein Wasser, sind luftbeständig und lösen sich mit Leichtigkeit in Wasser und Alkohol auf. Die Lösungen sind neutral. In Aether ist er dagegen so gut wie unlöslich.

1. Erhitzt man Harnstoff auf einem Platinblech mässig, so schmilzt er unter Entwickelung von Ammoniak, wird darauf bei etwas stärkerer Hitze wieder fest, bräunt sich und verbrennt endlich leicht und vollständig ohne Zurücklassung von Kohle. —

Leitet man die Erhitzung vorsichtig, so entweicht bei 150—160° sehr viel Ammoniak. Der anfänglich geschmolzene Rückstand erstarrt zu einer Masse von Cyanursäure ($3\ C_2\ H_4\ N_2\ O_2$) = ($C_6\ H_3\ N_3\ O_6 + 3\ NH_3$), der geringe Mengen anderer Zersetzungsproducte (Ammelid $C_6\ H_4\ N_4\ O_4$ und Biuret $C_4\ H_5\ N_3\ O_4$) beigemischt sind.

2. Erhitzen wir Harnstoff mit starken Mineralsäuren, wie Schwefelsäure etc. oder auch mit ätzendem Kali oder Natron, so erleidet er eine Zersetzung. Zu seinen Elementen treten 2 Aequivalente Wasser und als Endproducte liefert er Kohlensäure und Ammoniak. (Quantitative Bestimmung nach *Ragsky* und *Heintz.*) Dieselbe Zersetzung erleidet er aber auch, wenn wir seine Lösung erstens mit fäulnissfähigen, stickstoffhaltigen organischen Stoffen zusammenbringen (Ursache der alkalischen Harngährung) und zweitens, wenn wir dieselbe in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit einer höheren Temperatur über 100° aussetzen. (Quantitative Bestimmung nach *Bunsen.*) $C_2\ H_4\ N_2\ O_2 + 2\ H\ O = 2\ C\ O_2 + 2\ N\ H_3$.

3. Bringen wir zu einer Lösung von Harnstoff salpetrige Säure oder eine Lösung von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul in Salpetersäure, so zerfällt er in Wasser, Kohlensäure und Stickstoff,

die unter Brausen entweichen. (Quantitative Bestimmung nach *Millon*). $C_2\ H_4\ N_2\ O_2 + 2\ (NO_3,\ HO) = 2\ CO_2 + N_4 + 6\ HO$.

4. Erwärmen wir eine Lösung von Harnstoff mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein unlöslicher Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd, und die Lösung enthält salpetersaures Ammon. Hierdurch führen wir ihn also in dieselben Verbindungen zurück (Cyansäure und Ammoniak), aus denen wir ihn künstlich herstellen können.

5. Quecksilberoxyd geht mit dem Harnstoff mehrere feste Verbindungen ein, worin je nach Umständen 2, 3 oder 4 Aeq. Quecksilberoxyd mit einem Aeq. Harnstoff verbunden sind. — Eine ähnliche Verbindung geht das Silberoxyd mit dem Harnstoff ein, worin auf 3 Aeq. Ag O ein Aeq. $\overset{+}{U}r$ enthalten ist.

6. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung einen weissen flockigen Niederschlag hervor, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Der Niederschlag hat entweder die Formel:

$$N\ O_5,\ \overset{+}{U}r + 2\ Hg\ O$$
$$\text{oder } N\ O_5,\ \overset{+}{U}r + 3\ Hg\ O$$
$$\text{oder } N\ O_5,\ \overset{+}{U}r + 4\ Hg\ O$$

Sublimat erzeugt dagegen in schwach sauren Harnstofflösungen keinen Niederschlag, wohl aber in alkalischen. — Hierauf gründen sich die quantitativen Bestimmungen des Harnstoffs und des Chlors nach *Liebig*.

7. Bringt man Harnstoff mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron zusammen, so zerfällt er in Stickstoff, Kohlensäure und Wasser. Die Kohlensäure wird von der Lauge sehr schnell absorbirt, so dass man durch directe Messung des Stickstoffs den Harnstoff quantitativ bestimmen kann (*Davy*).

8. In alkalischer Lösung widersteht der Harnstoff der oxydirenden Wirkung des übermangansauren Kalis sehr energisch, in salzsaurer dagegen zerfällt er, namentlich leicht beim Erwärmen, in Kohlensäure und Ammoniak. Durch dieses Verhalten giebt sich der Harnstoff als letztes Endproduct der regressiven Stoffmetamorphose kund, da er in alkalischer Lösung durch oxydirende Mittel, also auch im normalen Blute, nicht weiter oxydirt wird, wodurch er sich namentlich von der Harnsäure, dem Kreatin, Guanin etc., die gewissermassen eine Staffel höher stehen, wesentlich unterscheidet.

9. Wie beim Zusammentreffen von Cyansäure und Ammoniak Harnstoff entsteht, so bilden sich zusammengesetzte Harnstoffe, den gewöhnlichen ganz analoge Verbindungen, wenn man Cyan-

säure anstatt mit Ammonik $N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ mit den homologen Basen der Alkoholradicale z. B. Aethylamin $N \left\{ \begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ zusammenbringt. Diese Verbindungen sind dem Harnstoff ganz entsprechend, nur ist darin ein Theil des Wasserstoffs durch Alkoholradicale, z. B. Aethyl $C_4\ H_5$ oder Methyl $C_2\ H_3$ etc., vertreten.

Wir haben demnach: z. B.

$$\text{Harnstoff} - C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right. N_2\ O_2$$

$$\text{Aethylharnstoff}\ C_2 \left\{ \begin{matrix} C_4\ H_5 \\ 3\ H \end{matrix} \right. N_2\ O_2$$

$$\text{Dimethylharnstoff}\ C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \\ 2\ H \end{matrix} \right. N_2\ O_2$$

$$\text{Aethylmethylharnstoff}\ C_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ 2\ H \end{matrix} \right. N_2\ O_2 \text{ etc.}$$

Alle diese Verbindungen gleichen dem Harnstoff, sie geben mit Salpetersäure schwer lösliche Salze und zerfallen durch Behandlung mit Kali (2) in Kohlensäure und 2 Aeq. Base.

Z. B. Aethylharnstoff $C_6\ H_8\ N_2\ O_2$.

$$C_6 H_8 N_2\ O_2 + 2\ H\ O = 2\ C\ O_2 + N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. + N \left\{ \begin{matrix} C_4\ H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

der isomere Dimethylharnstoff dagegen liefert: (Aethylamin).

$$C_6\ H_8\ N_2\ O_2 + 2\ H\ O = 2\ C\ O_2 + 2\ N \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_3 \\ H \\ H \end{matrix} \right. \text{(Methylamin).}$$

10. Mit mehreren Salzen (Sublimat, Kochsalz, salpetersaurem Kalk, Chlorcalcium etc.) geht der Harnstoff wohl krystallisirende Verbindungen ein, ebenso liefert er mit mehreren Säuren, organischen (Bernstein-, Weinstein-, Citronen-, Gallussäure) wie unorganischen, krystallisirbare Salze, wovon besonders zwei, das salpetersaure und oxalsaure, wichtig sind.

a. *Salpetersaurer Harnstoff.* $C_2\ H_4\ N_2\ O_2,\ NO_5\ HO$. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Harnstoff mit reiner, namentlich von salpetriger Säure freier, mässig concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich beim Abkühlen des Gemisches die Verbindung in weissen glänzenden Blättchen oder Schuppen aus, die meistens einfach sind, oft aber auch in gleichsam übereinander geschobenen Massen erscheinen.



Lässt man Harnstofflösung und Salpetersäure unter dem Microscop zusammentreten, so bilden sich zuerst stark stumpfe Rhombenoctaeder, deren spitzere Winkel constant 82° messen, an die sich aber immer mehr Massentheilchen anlegen, so dass das Octaeder in rhombische Tafeln übergeht oder hexagonale Tafeln bildet, deren gegenüberliegende spitze Winkel wieder 82° messen. (Taf. II. Fig. 6.)

Das luftbeständige Salz löst sich in Wasser leicht, schwierig in salpetersäurehaltigem, am schwierigsten in salpetersäurehaltigem Weingeist.

Auf Platinblech schnell erhitzt verpufft es, zerfällt aber bei 140° in Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Harnstoff und salpetersaures Ammoniak.

Bei der Vermischung einer concentrirten Lösung des salpetersauren Harnstoffs mit Oxalsäure schlägt sich die zweite Verbindung, der oxalsaure Harnstoff, nieder.

b. *Oxalsaurer Harnstoff.* $C_2 H_4 N_2 O_2, C_2 O_3 HO$. Diese Verbindung bildet sich ebenfalls beim Vermischen von Oxalsäure mit einer concentrirten Harnstofflösung, wo sie in langen dünnen Blättchen oder Prismen niederfällt. Lässt man die Bildung unter dem Microscop vor sich gehen, so erscheint sie gewöhnlich, dem salpetersauren Harnstoff ähnlich, in hexagonalen Tafeln, zuweilen aber auch in vierseitiger Säulenform. *(Funke, Taf. II, Fig. 6.)*

In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, wird jedoch aus der Lösung durch überschüssige Oxalsäure wieder gefällt. Beim Erhitzen zerfällt sie in kohlensaures Ammoniak und Cyanursäure.

Ausser den genannten Verbindungen vereinigt sich der Harnstoff auch noch mit der Salz- und Cyanursäure, dagegen ist mir die Darstellung eines schwefelsauren Harnstoffs, der nach *Cap* und *Henry* durch Zersetzung des oxalsauren Salzes mit frisch gefälltem schwefelsauren Kalk sich bilden soll, nicht gelungen. Ebenso haben sich die anderen Angaben von *Cap* und *Henry*, nach welchen sich Verbindungen des Harnstoffs mit Milchsäure im menschlichen Harn, mit Hippursäure im Harn der Herbivoren und mit Harnsäure im Koth und Harn der Schlangen und Vögel finden sollen, in keiner Weise bestätigt.

D. *Erkennung.* Um den Harnstoff im Harn qualitativ nachzuweisen, genügt es in den meisten Fällen, eine kleine Quantität (15—20 Grm.) im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abzudampfen und den Rückstand wiederholt mit Alkohol so lange zu behandeln, bis ein Tropfen, auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand mehr lässt. Der Harnstoff befindet sich in der alkoholischen Lösung und bleibt, nachdem der Weingeist im Wasser-

bade verjagt ist, mehr oder weniger gefärbt zurück. In wenigem Wasser gelöst und theilweise mit reiner Salpetersäure, theilweise mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure versetzt, liefert er die beiden oben genannten Verbindungen. Bei ganz geringen Mengen lässt man die Krystallisationen mit Salpetersäure unter dem Microscop vor sich gehen, wo man leicht die Rhombenoetaëder oder hexagonale Tafeln entstehen sehen wird, deren spitze Winkel (=82°) zu messen sind. Ist der Harn jedoch albuminhaltig, so versetze man die obige Portion mit einem Tropfen Essigsäure, erhitze zum Kochen, wodurch das Albumin nun vollständig coagulirt, filtrire ab und behandle das Filtrat wie vorhin, indem man es zuerst im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit Alkohol extrahirt u. s. w. Im Blute ist der Harnstoff immer auf diesem Wege zu suchen.

§. 3.

Kreatin.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	
Kohlenstoff	36,64
Wasserstoff	6,87
Stickstoff	32,06
Sauerstoff	24,43
(Wasserfrei)	100,00

Formel: $C_8 H_9 N_3 O_4 + 2HO$.

A. *Vorkommen.* Findet sich neben Kreatinin im Muskelfleisch (0,07—0,32%) und im Harn, in letzterem jedoch in sehr geringer Menge, ebenso scheint es nach *Verdeil* und *Marcet* auch spurenweise im Blute aufzutreten.

Ueber die physiologische Bedeutung des Kreatins lässt sich nicht viel Bestimmtes sagen. Fasst man dabei nur das Vorkommen desselben im Muskelsaft, sowie seinen bedeutenden Stickstoffgehalt ins Auge, so sollte man geneigt sein, das Kreatin für ein wichtiges Ernährungsmittel zu halten, allein die leichte Zersetzbarkeit dieses Körpers in Harnstoff, Kreatinin und Sarkosin die zweifelsohne als Excretionsstoffe zu betrachten sind, sowie auch sein Auftreten im Harn, stempeln es mehr zu einem Ausscheidungsstoff, welcher auf der Leiter der regressiven Stoffmetamorphose gewissermassen als ein Mittelglied zwischen den Stoffen vom höchsten Atomcomplex (Proteinstoffen) und denen einfachster Zusammensetzung (Harnstoff etc.) steht. Jedenfalls steht das Kreatin dem Harnstoff näher als den Proteinkörpern.

B. *Darstellung aus Fleisch.* Fein zerhacktes mageres Fleisch (5—8 Pf.) zieht man wiederholt mit kaltem Wasser aus und trennt die Flüssigkeit durch Pressen. Aus dem erhaltenen Safte entfernt man zuerst Albumin und Farbstoffe durch Aufkochen, filtrirt und versetzt so lange mit gesättigtem Barytwasser als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat verdampft man in flachen Schalen im Wasserbade bis auf $\frac{1}{20}$ des ursprünglichen Volums, oder soweit bis die Masse eine dickliche Beschaffenheit angenommen hat. Nach einiger, oft erst längerer Zeit, krystallisirt nun das Kreatin in Nadeln heraus, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Darstellung aus dem Harn, siehe beim Kreatinin unter „Erkennung".

C. *Microscopisches Verhalten.* Das Kreatin, rein dargestellt, bildet farblose, vollkommen durchsichtige, stark glänzende Krystalle, die dem klinorhombischen System angehören. *(Funke, Taf. III, Fig. 1.)* In den meisten Fällen bildet es Gruppen, deren Habitus an den des Bleizuckers erinnert.

D. *Chemisches Verhalten.* Das Kreatin hat einen bitteren, kratzenden Geschmack, löst sich in 75 Theilen kalten Wassers, in heissem jedoch viel leichter; die Lösung scheidet aber beim Erkalten das Kreatin wieder krystallinisch, in Form feiner glänzender Nadeln, aus. In Alkohol ist es schwer löslich, 1 Theil verlangt 9410 Theile; Aether nimmt dagegen nichts auf.

Die wässerige Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmeckt bitter und zersetzt sich sehr leicht. In neuester Zeit ist es *Dessaignes* gelungen, krystallisirbare Salze des Kreatins mit Schwefel-, Salz- und Salpetersäure zu erzeugen.

2. Kocht man Kreatin längere Zeit mit Aetzbaryt, so zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin.

$$(C_8\,H_{11}\,N_3\,O_6 = C_2\,H_4\,N_2\,O_2 + C_6\,H_7\,N\,O_4)$$
(Kreatin) (Harnstoff) (Sarkosin).

Dauert die Einwirkung länger, so zerlegt sich der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak; letzteres entweicht, während die Kohlensäure sich mit dem Baryt verbindet. Das Sarkosin lässt sich, obgleich schwierig, in farblosen Krystallen erhalten.

3. Verdünnte Mineralsäuren lösen das Kreatin unzersetzt auf; kocht man es aber mit concentrirteren, so verwandelt es sich unter Wasserabgabe in Kreatinin.

$$(C_8\,H_{11}\,N_3\,O_6 - 4\,H\,O = C_8\,H_7\,N_3\,O_2)$$
(Kreatin) (Kreatinin).

4. Ganz reines Kreatin fällt Chlorzink nicht. *(Schlossberger).*

5. Bleisuperoxyd ist ohne Wirkung auf Kreatin, dagegen wird es durch übermangansaures Kali zersetzt; die hierbei sich bildenden Producte sind aber ausser Kohlensäure noch nicht bekannt. Vielleicht dass Harnstoff entsteht.

6. Kocht man eine Kreatinlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so scheidet sich unter Kohlensäureentwickelung, metallisches Quecksilber aus und die Lösung enthält das oxalsaure Salz einer neuen starken Basis des Methyluramids (C_4 H_7 N_3), die sich nach *Dessaignes* als eine unter Wasserausscheidung gepaarte Verbindung von Harnstoff und Methylamin betrachten lässt. (C_4 H_7 N_3 + 2 H O =

$$C_2\ H_4\ N_2\ O_2 + N \left\{ \begin{matrix} 2\ H \\ C_2\ H_3 \end{matrix} \right.$$
(Harnstoff) (Methylamin).

E. *Erkennung.* Siehe beim Kreatinin.

§. 4.

Kreatinin.

Zusammensetzung:

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	42,48
	Wasserstoff	6,19
	Stickstoff	37,17
	Sauerstoff	14,16
		100,00

Formel: C_8 H_7 N_3 O_2.

A. *Vorkommen.* Das Kreatinin ist in den Muskeln und im Harn zuerst von *Liebig* aufgefunden worden; ausserdem findet es sich im Blute. Ueber die Menge desselben ist bis jetzt nichts bekannt geworden. Es tritt als Zersetzungsproduct des Kreatins auf, welches, wie wir gesehen haben, ebenfalls im Muskelfleisch und Harn vorkommt, und zwar ist letzteres im Fleische, das Kreatinin dagegen im Harn in überwiegender Menge vorhanden.

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Kreatinin stellt farblose, sehr glänzende Prismen dar, die dem monoklinischen System angehören. *(Funke, Taf. III, Fig. 2.)*

C. *Chemisches Verhalten.* Das Kreatin bildet wohl die stärkste organische Base des Thierreichs; es schmeckt fast so ätzend wie Ammoniak, und ist in 11 Theilen Wasser von 12—20°, leichter noch in heissem löslich. Hundert Theile kalten Alkohols lösen ungefähr 1 Theil Kreatinin auf; in heissem ist es jedoch in solcher Menge löslich, dass es sich beim Erkalten in krystallinischen Massen wieder ausscheidet; Aether nimmt nur sehr geringe Mengen auf. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und schmecken kaustisch wie verdünntes Ammoniak.

1. Setzen wir zu einer Lösung von Kreatinin eine concentrirte Auflösung von Zinkchlorür, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag. Die Krystalle haben die Form von rundlichen, warzigen Körnern, und zeigen sich unter dem Microscop als sehr feine Nadeln, die concentrisch gruppirt sind. *(Funke, Taf. III, Fig. 3.)*

2. Eine nicht zu verdünnte Lösung von Kreatinin mit einer ebenfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, erstarrt zu einem Netz von Krystallnadeln, die sich in kochendem Wasser auflösen, aber beim Erkalten wieder ausscheiden.

3. Quecksilberchlorid verhält sich ähnlich. Der Niederschlag ist zuerst käsig, verwandelt sich jedoch in wenigen Minuten in ein Haufwerk von feinen farblosen Nadeln.

Alle diese Niederschläge sind basische Doppelsalze des Kreatinins mit dem entsprechenden Metallsalz; mit Kupferoxydsalzen giebt es ebenfalls schön blaue krystallisirbare Doppelverbindungen.

4. Erwärmt man ein Ammoniaksalz mit Kreatinin, so wird Ammoniak ausgetrieben.

5. Mit Salz- und Schwefelsäure giebt es in Wasser lösliche, gut krystallisirbare Verbindungen:

a. Salzsaures Kreatinin krystallisirt aus heissem Alkohol in durchsichtigen Prismen, aus Wasser dagegen in breiten Blättern. Mit Platinchlorid giebt es eine ähnliche Verbindung, wie Kali und Ammoniak, die aber leicht löslich ist und in morgenrothen Säulen krystallisirt.

b. Schwefelsaures Kreatinin bildet concentrisch gruppirte, durchsichtige, quadratische Tafeln.

7. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd wird es wie das Kreatin unter Kohlensäureentwickelung und Abscheidung von metallischem Quecksilber in oxalsaures Methyluramid verwandelt.

D. *Erkennung.* Da die beiden Körper, das Kreatinin sowohl wie das Kreatin, nur in äusserst geringer Menge im Harn vorkommen, so bedarf man zu ihrer sicheren Erkennung grosser Quantitäten. Nach *Liebig* hat man auf folgende Weise zu operiren: der frische Harn wird mit etwas Kalkmilch neutralisirt, und darauf die Phosphorsäure durch eine Lösung von Chlorcalcium ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat bis zum Herauskrystallisiren der Salze eingedampft. Man entfernt letztere und vermischt die Mutterlauge mit einer syrupdicken Lösung von neutralem Chlorzink. Nach Verlauf einiger Tage wird man gelbe, warzige Krystalle finden, eine Verbindung von Kreatinin und Kreatin mit Zink. Man wäscht sie mit kaltem Wasser aus, löst sie in heissem und fällt, durch Vermischen der Lösung mit Bleioxydhydrat, das gelöste Zink und die Salzsäure. Das ab-

filtrirte Liquidum entfärbt man durch Kochen mit Blutkohle und verdampft es zur Trockne. Der Rückstand, ein Gemenge von Kreatinin und Kreatin, wird mit kochendem Alkohol behandelt, worin sich das Kreatinin lösen wird, während das Kreatin zum Theil ungelöst bleibt und sich zum Theil beim Erkalten wieder ausscheidet. Durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges bekommt man das Kreatinin rein.

Ist der Harn eiweisshaltig, so ist dieses zuvor durch Coagulation abzuscheiden.

So dargestellt ist das Kreatinin durch seine stark basischen Eigenschaften, durch seine Neigung, mit den Metallsalzen Doppelverbindungen, und mit Säuren Salze zu bilden, wohl characterisirt. Vom Kreatin unterscheidet es sich ferner noch durch seine viel grössere Löslichkeit in starkem Alkohol, sowie durch seine Krystallform.

Das Kreatin ist nicht so gut characterisirt; es bleibt uns zu seiner sicheren Erkennung nichts weiter übrig, als eine Vergleichung mit reinem, Krystallform etc.

§. 5.

Harnsäure.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	35,714
	Wasserstoff	1,191
	Stickstoff	33,333
	Sauerstoff	19,048
	Wasser	10,714
		100,000

Formel: $C_5 H N_2 O_2 + HO$.

A. *Vorkommen.* Die Harnsäure findet sich im Harn ganzer Thierklassen und kommt selbst bei sehr niederen Thieren vor. So sind namentlich die Excremente der Vögel (Guano), der Schnecken, Reptilien und Insecten reich an Harnsäure. Ausser im Harn wurde sie auch noch im Blute namentlich nach Exstirpation der Nieren von *Strahl* und *Lieberkühn**) sowie neuerdings von *Garrod***) nachgewiesen. Nach Letzterem soll sie namentlich bei der Gicht constant vermehrt im Blute auftreten. Ferner wurde sie bereits in der Milz, dem Lungengewebe und der Leber des Ochsen, sowie endlich in den gichtischen Ablagerungen gefunden.

Im menschlichen Harn ist die Menge der auftretenden Harnsäure weniger von den genossenen Nahrungsmitteln, wie dies ja beim Harnstoff der Fall ist, abhängig, als gerade von besonderen

*) Strahl und Lieberkühn. Harnsäure im Blute etc. Berlin 1848.

**) Prager Vierteljahresschrift. Bd. 48. 4. Abth. II. pag. 12.

inneren Zuständen des Organismus. Im normalen Zustande werden von einem gesunden Menschen nach *Becquerel* 0,495 bis 0,557 Grm. Harnsäure innerhalb 24 Stunden entleert. Nach eignen Versuchen, die ich in jüngster Zeit mit einem kräftigen, gesunden, jungen Manne von 23 Jahren anstellte, wurden durchschnittlich mit 2000 C. C. Harn auf 36,4 Grm. Harnstoff, 0,827 Grm. Harnsäure in 24 Stunden ausgeschieden. Weitere Versuche haben mir aber gezeigt, dass auch im anscheinend normalen Zustande die Harnsäuremenge sehr wechseln und zwischen 0,2 Grm. 1 Grm. innerhalb 24 Stunden schwanken kann. Eine Vermehrung der Harnsäure hat vor allem gestörte Verdauung, so wie überhaupt mangelhafte Ernährung zur Folge. Ferner wird sie in allen fieberhaften Zuständen, sowie namentlich bei Leiden der Respirationsorgane vermehrt gefunden. — Die leichte Zersetzbarkeit der Harnsäure durch oxydirende Mittel scheint entschieden dafür zu sprechen, dass ihr Vorkommen im Thierkörper mit dem Respirationsprocess in naher Beziehung steht. Es finden sich eine Menge Facta, die für diese Ansicht sprechen. Als *Liebig* die Kynurensäure im Hundeharn entdeckte, machte er darauf aufmerksam, dass Harnsäure darin gänzlich fehle; dagegen ist es *Lehmann* gelungen, im Blute der Hunde Harnsäure mit aller Schärfe nachzuweisen. Ein ähnliches Verhalten wird sich sicherlich auch bei anderen Thieren finden, denn im Harn der Schweine haben weder *Bossingault* noch *v. Bibra* Harnsäure finden können. — Im Harn der Carnivoren ist die Harnsäure in weit geringerer Menge als im menschlichen enthalten, ja *Vauquelin*)* fand sogar den Harn der Löwen ganz frei von Harnsäure. Nimmt man diesen Thieren aber ihre freie Bewegung, hält man sie also längere Zeit in Käfigen, so soll nach *Lehmann* ebenso, wie es auch beim Menschen unter ähnlichen Verhältnissen der Fall ist, Harnsäure in bedeutenderer Menge auftreten und sich als saures harnsaures Natron aus dem Harn ausscheiden. — *Städeler* ist es ferner gelungen, Allantoin bei gestörter Respiration im Hundeharn nachzuweisen. Bringen wir endlich Harnsäure in den Thierkörper, so wird sie im normalen Zustande in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt, liefert aber auch Oxalsäure, sobald der Oxydationsprocess auf irgend eine Weise eine Retardation erlitten hat, wie dies ja z. B. schon während des Schlafs der Fall ist. — Wir können die Harnsäure als einen mit Harnstoff gepaarten Excretionsstoff ansehen, dessen nähere genaue Constitution trotz unzähliger Arbeiten, wodurch wir allerdings mit einer Reihe höchst interessanter Zersetzungsproducte bekannt geworden sind, doch noch nicht ermittelt ist. So viel lässt sich aber aus dem chemischen Verhalten der Harnsäure

*) Schweiger's Journ. V. pag. 175.

schliessen, dass sie ähnlich dem Kreatin ein Glied der regressiven Stoffmetamorphose stickstoffhaltiger Körperbestandtheile ist, welches eine Stufe höher, als der Harnstoff steht, da sie durch fortschreitende Oxydation, endlich gerade auch in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt wird. —

B. *Darstellung* — 1. *Aus menschlichem Harn.* Frischen filtrirten Morgenharn versetzt man mit Salzsäure (20 C. C. auf 1 Liter Harn. und lässt 48 Stunden stehen. Man wird die Harnsäure in mehr oder weniger gefärbten Krystallen ausgeschieden finden, die sich namentlich zum microscopischen Studium eignen.

2. *Aus Schlangenexcrementen.* Der Koth der Schlangen wird mit einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 20 Th. Wasser so lange gekocht bis aller ammoniakalische Geruch verschwunden ist. In die filtrirte Lösung leitet man darauf Kohlensäure bis sie kaum noch alkalisch reagirt, sammelt das dadurch ausgeschiedene saure harnsaure Kali und wäscht es mit Wasser aus. Nach dem Auswaschen löst man das Kalisalz in Kalilauge und filtrirt die Lösung in verdünnte Salzsäure, sorgt aber, das letztere immer im Ueberschuss vorhanden ist; der Niederschlag ist reine Harnsäure, die nach dem Auswaschen und Trocknen ein zartes leichtes Pulver darstellt.

C. *Miscroscopisches Verhalten.* Unter dem Miscroscop zeigt sich uns die Harnsäure in vielen verschiedenen Formen, meistens jedoch als glatte Tafeln von rhombischem Habitus. Diese sind zuweilen gefärbt, immer von ausserordentlicher Durchsichtigkeit und verschiedener, oft nicht geringer Grösse. Diese Tafeln sind nicht selten modificirt, so entstehen durch Abrundung der stumpfen Winkel spindelförmige Gestalten, denen nicht selten fassförmige kurze Cylinder beigemischt sind.

Häufig zeigen sich jedoch auch sechsseitige Platten, rechtwinkelige Tafeln oder gerade rechtwinkelige vierseitige Prismen mit gerader Endfläche; diese liegen oft eigenthümlich, rosettenartig in Drusen zusammen. Ausser diesen kommen noch andere Abänderungen, so wie sägeförmige, fächerförmige und gezähnte Krystalle etc. vor. *Taf. I, Fig. 2 u. 3, Taf. II, Fig. 4, Taf. III, Fig. 1.*

Durch Versetzen eines normalen Harns mit verschiedenen Mengen Salzsäure ist es mir gelungen, sehr mannigfaltige Formen der Harnsäure zu bekommen, deren Charakter man sich durch Vergleichung mit den *Funke*'schen Abbildungen leicht merkt. Lässt jedoch irgend eine gefundene Form in Zweifel, so gelingt es sehr leicht, dieselbe in die gewöhnliche überzuführen: man löst die Krystalle auf dem Objectgläschen in einer geringen Menge Kali-

lauge auf, setzt einen Tropfen Salzsäure zu und wird nun bald die gewöhnlichen tafel- oder spindelförmigen Formen entstehen sehen.

D. *Chemisches Verhalten.* Die reine, aus Schlangenexcrementen dargestellte, Harnsäure bildet weisse, äusserst leichte, zart sich anfühlende Krystallschuppen, die, unter dem Miscroscop gesehen, die oben angeführten Formen zeigen. Sie ist ohne Geschmack und Geruch, löst sich in Wasser sehr schwer auf (ein Theil Harnsäure bedarf 14—15,000 Theile kalten und 18—1900 Theile heissen Wassers), die erhaltenen Lösungen röthen Lacmus nicht. In verdünnter Salzsäure ist sie ebenso unlöslich, wird auch von Alkohol und Aether durchaus nicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure ist sie leicht ohne Zersetzung löslich, wird jedoch aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen.

1. In einer Lösung von phosphorsaurem Natron, ebenso wie in vielen andern Salzen der Alkalien, ist sie ziemlich leicht löslich. Sie entzieht diesen Salzen einen Theil der Base, womit sie sich verbindet, und giebt so zur Bildung saurer Salze Veranlassung. In dieser Verbindung ist sie im Harn neben saurem phosphorsauren Natron enthalten, worin der Hauptgrund der sauren Reaction des Harns liegt. Es gelingt leicht, durch Auflösen von Harnsäure in einer erwärmten Lösung von phosphorsaurem Natron, sich eine dem Harn ähnliche, sauer reagirende Flüssigkeit darzustellen, aus der sich bei hinlänglicher Concentration harnsaures Natron in Krystallen absetzt. (Die Ausscheidung dieses letzteren aus dem Harn siehe bei den Sedimenten.)

2. Erhitzen wir Harnsäure in einer Glasröhre, so wird sie zersetzt, ohne jedoch vorher zu schmelzen. Sie zerfällt dabei in Harnstoff und Cyanursäure, die in Form eines Ringes sublimiren, Blausäure und etwas kohlensaures Ammoniak, die man durch den Geruch erkennen kann. Ausserdem bemerkt man eigenthümliche ölige Producte, und zurück bleibt eine stickstoffhaltige poröse Kohle.

3. Kocht man Harnsäure, die mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, mit Bleisuperoxyd, so zerfällt sie in vier Körper: Kohlensäure, Allantoin, Harnstoff und Oxalsäure. Das Allantoin, welches sich natürlich im Kälberharn findet, so wie der Harnstoff können leicht durch Krystallisation erhalten und erkannt werden, die Oxalsäure bleibt mit dem Bleioxyd verbunden, während die Kohlensäure unter Brausen entweicht. Nach *Pelouze* bildet sich hierbei auch etwas Allantursäure. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der bei dieser Zersetzung auftretende Harnstoff ein weiteres Oxydationsproduct des Allantoin, und die Kohlensäure das der Oxalsäure ist, so dass die einfachste Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd nur Allantoin und Oxalsäure liefert.

2 Aeq. Harnsäure	$C_{10} H_4 N_4 O_6$	2 Aeq. Allantoin	$C_8 H_6 N_4 O_6$
1 Aeq. Sauerstoff	O	1 Aeq. Oxalsäure	$C_2 O_3$
2 Aeq. Wasser	$H_2 O_2$		$C_{10} H_6 N_4 O_9$
	$C_{10} H_6 N_4 O_9$		

4. Trägt man in 4 Th. concentrirte Salpetersäure (1,42 sp. G.) nach und nach 1 Th. Harnsäure, so löst sich dieselbe unter Brausen auf, und endlich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die Harnsäure zerfällt dabei in Alloxan und Harnstoff; ersteres scheidet sich in Krystallen aus, letzterer wird jedoch, durch die gleichzeitige Bildung der salpetrigen Säure, sogleich zerlegt in Kohlensäure und Stickstoff, die entweichen und das Brausen der Flüssigkeit verursachen.

Das Alloxan ($C_8 H_4 N_2 O_{10} + 6HO$) krystallisirt in grossen farblosen, an der Luft verwitternden, glänzenden Rhombenoctaëdern Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung röthet Lacmus und färbt die Haut purpurroth.

Die Bildung des Alloxans und Harnstoff aus der Harnsäure geht durch Aufnahme von 4 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Sauerstoff vor sich.

2 Aeq. Harnsäure	$C_{10} H_4 N_4 O_4$	1 Aeq. Alloxan	$C_8 H_4 N_2 O_{10}$
4 Aeq. Wasser	$H_4 O_4$	1 Aeq. Harnstoff	$C_2 H_4 N_2 O_2$
2 Aeq. Sauerstoff	O_2		$C_{10} H_8 N_4 O_{12}$
	$C_{10} H_8 N_4 O_{12}$		

Das Alloxan geht bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Parabansäure und 2 Aeq. Wasser über:

$$C_8 H_4 N_2 O_{10} + 2O = C_6 H_2 N_2 O_6 + 2HO + 2CO_2$$

(Alloxan.) (Parabansäure.)

Die Parabansäure geht durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oxalursäure über:

1 Aeq. Parabansäure $C_6 H_2 N_2 O_6 + 2HO = 1$ Aeq. Oxalursäure $C_6 H_4 N_2 O_8$, und die Oxalursäure endlich zerfällt durch Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff:

1 Aeq. Oxalursäure	$C_6 H_4 N_2 O_8$	1 Aeq. Harnstoff	$C_2 H_4 N_2 O_2$
		2 Aeq. $\bar{O}$	$C_4 O_6$
			$C_6 H_4 N_2 O_8$

Fassen wir alle diese Gleichungen zusammen, so ergiebt sich also, dass 2 Aeq. Harnsäure durch Aufnahme von 6 Aeq. Wasser und 4 Aeq. Sauerstoff, indem sie die Mittelglieder Alloxan, Parabansäure und Oxalursäure durchläuft, zuletzt in 2 Aeq. Harnstoff 2 Aeq. Kohlensäure, 2 Aeq. Oxalsäure und 2 Aeq. Wasser zerlegt wird:



2 Aeq. Harnsäure	$C_{10}\,H_4\,N_4\,O_6$	2 Aeq.	Harnstoff	$C_4\,H_8\,N_4\,O_4$
6 Aeq. Wasser	$H_6\,O_6$	2 Aeq.	$\bar{O}$	$C_4\,O_6$
4 Aeq. Sauerstoff	O_4	2 Aeq.	CO_2	$C_2\,O_4$
	$C_{10}\,H_{10}\,N_4\,O_{16}$	2 Aeq.	HO	$H_2\,O_2$
				$C_{10}\,H_{10}\,N_4\,O_{16}$

Erleidet nun endlich die Oxalsäure durch Hinzutritt von weiteren 2 Aeq. Sauerstoff eine weitere Oxydation, so bleiben in der That nur Wasser, Kohlensäure und Harnstoff als Zersetzungsproducte der Harnsäure übrig. Die vollständige Oxydation der Harnsäure lässt sich also einfach durch folgendes Schema ausdrücken:

2 Aeq. Harnsäure	$C_{10}\,H_4\,N_4\,O_6$	2 Aeq. Harnstoff	$C_4\,H_8\,N_4\,O_4$
4 Aeq. HO	$H_4\,O_4$	6 Aeq. Kohlensäure	$C_6\,O_{12}$
6 Aeq. O	O^6		$C_{10}\,H_8\,N_4\,O_{16}$
	$C_{10}\,H_8\,N_4\,O_{16}$		

Nach diesem Schema wird sicherlich die Harnsäure im normalen Thierkörper zersetzt, aber auch durch Einwirkung von überschüssigem übermangansauren Kali können wir sie gerade auf in Kohlensäure und Harnstoff oder bei unvollständiger Oxydation in Allantoin, Kohlensäure, Oxalsäure, Harnstoff und andere Producte zerlegen. *)

5. Lassen wir auf die Lösung des Alloxans reducirende Körper, z. B. Schwefelwasserstoff, Wasserstoffgas etc. einwirken, so scheiden sich bald Krystalle eines neuen Körpers, des Alloxantins ($C_8\,H_5\,N_2\,O_{10}$) aus. Dieser Körper ist viel schwerer löslich wie das Alloxan, krystallisirt in schiefen vierseitigen Prismen und wird im Ammoniakdampf roth.

Das Alloxan und Alloxantin geben den Ausgangspunkt der wichtigsten Harnsäure-Reaction, des Murexids. Vermischt man nämlich eine Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, so färbt sich dieselbe purpurroth und nach einigem Stehen setzen sich Krystalle von Murexid ($C_{12}\,H_6\,N_5\,O_8$ Liebig) ab. Dieses bildet vierseitige Prismen, die das Licht kantharidengrün reflectiren, zerrieben ein braunes Pulver bilden und sich in Wasser mit tiefer Purpurfarbe lösen. Es dient uns immer zur Erkennung der Harnsäure.

6. Behandelt man Harnsäure mit mässig verdünnter Salpetersäure, so löst sie sich auf, und in der Flüssigkeit befindet sich hauptsächlich Alloxantin. Verdampfen wir diese Lösung vorsichtig bis fast zur Trockne, so bildet sich aus dem Alloxantin, durch fernere Einwirkung der Salpetersäure, zum Theil Alloxan. Lassen wir nun auf das Gemisch Ammoniak einwirken, so entsteht die

*) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 99, pag. 206.

prachtvolle Farbe von Murexid. Die Farbe des Murexid geht durch Aetzkali in purpurblau über. Mittelst dieser Reaction lassen sich die geringsten Mengen von Harnsäure leicht entdecken.

7. Mit den Basen bildet die Harnsäure Salze, die mehr oder weniger leicht löslich in Wasser sind. Aus diesen Lösungen wird die Harnsäure auf Zusatz von Salzsäure, Essigsäure etc. krystallinisch ausgeschieden. Bei concentrirten Lösungen erfolgt die Ausscheidung sogleich, bei verdünnten, wie z. B. Harn, erst nach längerem Stehen, in 24—36 Stunden. Unter dem Miscroscop sind die Krystalle leicht zu erkennen Die einzelnen Salze siehe bei den Sedimenten.

8. In einer alkalischen Lösung von Harnsäure erzeugt salpetersaures Quecksilberoxyd einen gelblichen schleimigen Niederschlag von harnsaurem Quecksilberoxyd.

E. *Erkennung.* Ich spreche hier nur von der Auffindung der Harnsäure im Harn. Es stehen uns zu ihrer Abscheidung und Erkennung zwei Wege offen, die beide mit gleicher Sicherheit zum Ziele führen.

1. Man verdampft eine geringe Menge Harn, 10—15 Grm., in einer Porzellanschale im Wasserbade. Enthält der Harn Albumin, so ist dasselbe zuvor durch Aufkochen unter Zusatz eines Tropfen Essigsäure zu coaguliren, abzufiltriren und das erhaltene Filtrat zur Syrupconsistenz abzudampfen. Durch häufiges Behandelu mit Alkohol entzieht man dem Rückstand den Harnstoff, die extractiven Stoffe und die in Alkohol löslichen Salze, dagegen bleibt die Harnsäure mit den unlöslichen Salzen und etwaigem Schleim zurück. Durch Uebergiessen mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure lassen sich die Salze ausziehen, und hat man jetzt die Harnsäure allein mit einer geringen Menge Schleim. Zu ihrer sicheren Erkennung macht man folgende Reactionen;

a. Ein Theilchen übergiesst man auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Salpetersänre. Die Probe wird sich beim Erwärmen mehr oder weniger vollständig auflösen und nach dem Verdunsten im Wasserbade einen röthlichen Rückstand hinterlassen. Befeuchtet man diesen Rückstand mit verdünntem Ammoniak (1 Th. und 10 Th. Wasser), so wird im Augenblick die purpurrothe Murexid-Färbung entstehen, die durch Zusatz eines Tropfens Aetzkalilauge in purpurblau übergeht. Ist die Menge vorhandener Harnsäure sehr gering, so kann ein Ueberschuss von Ammoniak leicht die Reaction verhindern, daher es sicherer ist, dem gebliebenen Rückstand einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab zu nähern, und die Ammoniakdämpfe auf den Rückstand

hinzuhauchen. Die Reaction wird so bei Spuren von Harnsäure sicher und schön eintreten.

b. Den Rest löst man in einigen Tropfen Kalilauge, wobei der Schleim ungelöst bleiben wird. Aus dieser Lösung von harnsaurem Kali lässt sich nun die Harnsäure durch Zusatz von Salzsäure krystallinisch ausscheiden und unter dem Microscop erkennen.

2. Eine grössere Menge Harn (100 — 150 Grm.) versetzt man in einem Becherglase mit 6—8 Grm. Salzsäure und lässt 24 — 48 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird man die Harnsäure in gefärbten Krystallen ausgeschieden finden, die theils auf der Oberfläche schwimmen, theils sich aber an den Wänden und am Boden des Glases angesetzt haben. Ein Betrachten unter dem Microscop, so wie eine Prüfung der abfiltrirten Krystalle mit Salpetersäure und Ammoniak, wird sie leicht als Harnsäure erkennen lassen.

3. Hat man nun geringe Mengen einer auf Harnsäure zu prüfenden Flüssigkeit, so giesst man dieselbe, etwa 4—8 Grm., auf ein flaches Uhrglas, setzt 6 — 12 Tropfen starker Essigsäure zu und lässt, nachdem man einen leinenen Faden in die Flüssigkeit gelegt hat bei einer Temperatur von höchstens 16 — 20° C., 18 — 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich die Harnsäure in Krystallen an dem Faden ausgeschieden, der daher microscopisch untersucht werden muss. Die Methode ist namentlich zur Prüfung des Blutserums Gichtkranker auf Harnsäure geeignet. *(Garrod.)*

§. 6.

Hippursäure.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	60,335
	Wasserstoff	4,469
	Stickstoff	7,821
	Sauerstoff	22,347
	Wasser	5,028
		100,000

Formel: C_{18} H_8 N O_5. HO.

A. *Vorkommen.* Die Hippursäure ist hauptsächlich im Harn der Herbivoren vorhanden. Ihr Entstehen scheint eng mit vegetabilischer Nahrung im Zusammenhang zu stehen, denn im Harn der Fleischfresser ist bis jetzt noch keine Hippursäure aufgefunden. Im menschlichen Harn findet sie sich sowohl im normalen, wie abnormen Zustande, und zwar will *Liebig* sie in demselben Verhältnisse wie Harnsäure gefunden haben; selten ist dagegen ihr

Auftreten als Sediment. Vermehrt findet sie sich bei rein vegetabilischer Nahrung und oft im krankhaften Zustande, besonders im sauren Fieberharn und bei Diabetes. Untersucht man einen solchen Harn nicht ganz frisch, so geht die Hippursäure leicht in Benzoësäure über, und diese verflüchtigt sich beim Abdampfen alsdann mit den Wasserdämpfen, woher es auch kommen mag, dass man ihre Gegenwart im normalen Harn so lange übersehen hat. Umgekehrt geht die Benzoësäure leicht in Hippursäure über; nimmt man Abends Benzoësäure ein, so gelingt es mit Leichtigkeit, aus dem Morgenharn Hippursäure darzustellen. Ich habe auf diese Art mir 6—8 Gramm Hippursäure verschafft; die Benzoësäure stört das Befinden beim Uebergang, selbst in grösserer Menge genommen (2—3 Gramm), nicht merklich. Der Harn erscheint oft trübe, ohne jedoch an freier Säure, wie *Lehmann* angiebt, zugenommen zu haben und liefert schon, nach geringem Abdampfen, mit Salzsäure Krystalle von Hippursäure. Manche andere Körper, wie Bals. peruvianum, liefern ebenfalls, beim Durchgang durch den Körper, Hippursäure. Ausser im Harn haben auch *Verdeil* und *Dollfus* im Blute der Rinder, und *Hervier* auch im krankhaften Blute der Menschen Hippursäure gefunden. In den Hautschuppen von Ichthyose hat Schlossberger Hippursäure qualitativ nachgewiesen. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Hippursäure aus der Umsetzung der stickstoffhaltigen Körperbestandtheile im Organismus hervorgeht, denn wie wir ihre Constitution auch annehmen (chemisches Verhalten 3 u. 8), immer giebt sich darin eine Benzoylverbindung kund und bekanntlich hat *Guckelberger* durch Einwirkung von Salpetersäure auf Proteïnkörper, Glieder der Benzoylreihe, Benzoësäure und Benzonitril, künstlich dargestellt. — Sollten denn im Thierkörper die stickstoffhaltigen Bestandtheile nicht ähnliche Zersetzungen erleiden können und die auftretenden Producte als Hippursäure alsdann mit dem Harn entfernt werden? Sicherlich ist die Hippursäure ein reines Ausscheidungsproduct; Sicheres über ihre Entstehung lässt sich aber zur Zeit nicht geben.

B. *Microscopisches Verhalten.* Lassen wir eine heiss gesättigte Lösung von Hippursäure schnell unter dem Microscop erkalten, so erscheint sie uns in Form feiner Nadeln und Flimmerchen. Aus einer verdünnten, kalt gesättigten Lösung scheidet sie sich jedoch in regelmässigen, wohl ausgebildeten Krystallen ab. Sie bildet so milchweisse, halbdurchsichtige, vierseitige Prismen und Säulen, die an den Enden in zwei oder vier Flächen auslaufen. Die Grundform ist immer ein verticales rhombisches Prisma. *(Taf. I. Fig. 1.)* Einzelne Formen haben zuweilen Aehnlichkeit

mit den Krystallen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, von der die Hippursäure jedoch durch ihr chemisches Verhalten leicht zu unterscheiden ist.

C. *Darstellung.* Frischer Pferde- oder Kuhharn (5—6 Litr.) wird mit überschüssiger Kalkmilch einige Minuten gekocht, darauf filtrirt, die klare Lösung von hippursaurem Kalk rasch auf $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums eingedampft und mit Salzsäure versetzt. Nach 24 Stunden ist die Hippursäure herauskrystallisirt, die man zur Reinigung noch einmal mit Kalkmilch löst und aus dem Filtrat nach Zusatz von Salzsäure wieder krystallisiren lässt. Sollte sie jetzt noch nicht farblos sein, so kann man sie noch einmal in wässeriger Lösung mit gut ausgeglühter Thierkohle behandeln. Nach dem Erkalten des Filtrats wird sie jetzt in farblosen, halbdurchsichtigen langen Krystallen anschiessen. Die Mutterlauge giebt nach dem Verdunsten eine zweite Krystallisation.

Loewe versetzt den frischen Harn mit schwefelsaurem Zink, dampft ihn sammt dem dadurch entstehenden Niederschlag auf $^1/_6$ ein, filtrirt schnell und scheidet aus dem Filtrat die Hippursäure mit Salzsäure ab, die durch Umkrystallisiren zu reinigen ist. Die Methode giebt ein sehr reines Präparat.

D. *Chemisches Verhalten.* Die Hippursäure ist geruchlos und von schwach bitterlichem Geschmack. Von kaltem Wasser bedarf sie 400 Theile zur Lösung, von heissem jedoch viel weniger. Alkohol nimmt sie leicht, Aether schwerer, aber doch vollständig auf. Die Lösungen röthen Lacmus stark.

2. Erhitzen wir Hippursäure in einem Glasröhrchen, wie bei der Harnsäure angegeben ist, so schmilzt sie zu einem öligen Liquidum. Lassen wir jetzt erkalten, so erstarrt sie zu einer milchweissen, krystallinischen Masse. Erst bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung, es bildet sich bald ein Sublimat von Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak, und zu gleicher Zeit beobachtet man das Entstehen öliger rother Tropfen, die einen eigenthümlichen, dem frischen Heu ähnlichen Geruch verbreiten, nach dem Erkalten erstarren und sich in Alkohol und Ammoniak, aber nicht in Wasser lösen. Verstärken wir jetzt die Hitze bis fast zum Glühen, so entwickelt sich ein intensiver, blausäureähnlicher Geruch und zurück bleibt eine poröse, endlich ganz verbrennliche Kohle. Dieses Verhalten ist für die Hippursäure sehr charakteristisch, wodurch wir sie leicht erkennen und von Harnsäure und Benzoësäure, mit welcher letzteren sie besonders viel Aehnlichkeit hat, unterscheiden können. Steigert man bei dieser trocknen Destillation die Hitze nicht über 250°, so liefert die Hippur-

säure nur Benzoësäure, schwach roth gefärbt durch einen fremden Körper, Spuren von Blausäure und einen liquiden Körper, der Stickstoffbenzoyl (C_{14} H_5 N) ist. Dieser Körper hat im Geruche mit dem Bittermandelöl die grösste Aehnlichkeit.

3. Lassen wir verdünnte Mineralsäuren auf Hippursäure einwirken, so wird sie nicht verändert, wohl aber beim Erhitzen mit concentrirter Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure. Durch diese Säuren erleidet sie eine eigenthümliche Spaltung; wir finden nach dem Erkalten Benzoësäure krystallinisch ausgeschieden, und in der Flüssigkeit bleibt, mit der Mineralsäure verbunden, ein indifferenter Körper, der Leimzucker C_4 H_5 N O_4 (Glycin) gelöst.

$$C_{18}\ H_9\ N\ O_6 + 2\ H\ O = C_{14}\ H_6\ O_4 + C_4\ H_5\ N\ O_4$$

Hippursäure. Benzoësäure. Glycin.

Dieser Zersetzung nach scheint die Hippursäure eine aus Benzoësäure und Glycin gepaarte Verbindung zu sein, und es ist *Dessaignes* in der That gelungen, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf eine Verbindung von Leimzucker mit Zinkoxyd, Hippursäure zu regeneriren. Wir werden bei den Gallensäuren auf ähnliche Paarungen geführt.

4. Unterwirft man Hippursäure mit Kalk der trockenen Destillation, so liefert sie Benzin, Ammoniak und Kohlensäure, welche letztere mit dem Kalk verbunden bleibt.

5. Hippursäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, zerfällt hierdurch in Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak.

6. Durch Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure lässt sich eine Nitrohippursäure ($C_{18}\left\{\begin{matrix}H_8\\NO_4\end{matrix}\right.$ N O_6 darstellen, die sich in mancher Beziehung ähnlich wie die Hippursäure verhält. Im Harn findet sich diese nach dem Genuss von Nitrobenzoësäure; behandeln wir sie wie die reine Hippursäure, mit Salzsäure in der Hitze, so bildet sich Nitrobenzoësäure; unter Abscheidung von Leimzucker (s. 3.).

7. Mit gährenden oder faulenden Stoffen in Berührung geht die Hippursäure hauptsächlich in Benzoësäure über; daher kommt es denn, dass es oft nicht mehr gelingt, aus altem Harn sie abzuscheiden; die gebildete Benzoësäure verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen, sobald wir dem Harn beim Abdampfen etwas Salzsäure zusetzen.

8. Lässt man auf Hippursäure salpeterige Säure einwirken, oder leitet man in eine Auflösung von Hippursäure in Salpetersäure Stickoxydgas, so geht sie unter Stickstoffentwickelung in eine stickstofffreie Säure, die Benzoglycolsäure (C_{18} H_8 O_8), über. (C_{18} H_9 N O_6 + N O_3 = C_{18} H_8 O_8 + 2 N + HO) Dieselbe Zer-

setzung entsteht, wenn man Hippursäure in überschüssiger verdünnter Kalilauge löst und die Lösung in der Kälte so lange mit Chlorgas behandelt, bis sich kein Stickgas mehr entwickelt. Hiernach scheint die Hippnrsäure die Amidsäure der stickstofffreien Benzoglycolsäure zu sein. — Durch Kochen mit Wasser, namentlich mit saurem Wasser, zersetzt sich die Benzoglycolsäure in Benzoësäure und Glycinsäure, welch' letztere Säure der Milchsäure sehr ähnlich ist.

$2(C_{18} H_8 O_8)+4 HO=C_8 H_8 O_{12}=2(C_{14} H_6 O_4)$
Benzoglycolsäure. Glycolsäure. Benzoësäure.

9. Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht liefert die Hippursäure, Kohlensäure, Benzamid und Wasser:

$C_{18} H_9 N O_6 + 6O=C_{14} H_7 N O_2+4 C O_2+2 H O$
Hippursäure. Benzamid.

Lässt man aber mit dem Bleisuperoxyd zugleich überschüssige Schwefel- oder Salpetersäure einwirken, so entsteht ein neuer Körper das Hipparaffin $C_{16} H_8 N O_2$

10. Eine concentrirte Lösung von Chlorzink verwandelt die Hippursäure in der Kochhitze in Benzoësäure und Glycin. Erhitzt man dagegen die trockene Säure mit entwässertem Zinkchlorid, so folgt der N der Hippursäure nicht dem glycinbildenden Paarling, sondern der Benzoylgruppe, indem sich hauptsächlich Benzonitril bildet.*)

11. Mit Basen bildet die Hippursäure krystallisirbare Salze, aus deren Lösung sie bei hinlänglicher Concentration durch Salzsäure in langen Nadeln abgeschieden wird.

E. *Erkennung.* Zur Erkennung der Hippursäure ist es nothwendig, sie zuvor in reiner Form abzuscheiden, denn nur als solche ist sie mit characteristischen Eigenschaften begabt. Die einzige mögliche Verwechselung wäre mit Benzoësäuro, von der sie sich aber durch folgende Reactionen leicht unterscheiden lässt:

1. Hippursäure krystallisirt unter dem Microscop in den oben genannten Formen; Benzoësäure dagegen in Schuppen, schmalen Säulen oder sechsseitigen Nadeln, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. (*Funke Taf. I. Fig. 6.*)

2. Hippursäure trocken erhitzt zeigt die characteristischen Zersetzungen (s. 2.); Benzoësäure dagegen verflüchtigt sich unzersetzt unter Entwickelung dicker, weisser, im Schlunde kratzender Dämpfe.

3. Hippursäure enthält Stickstoff, Benzoësäure dagegen nicht. Um dieses zu unterscheiden, erhitzt man eine geringe Menge mit

*) Annal. der Chem. und Phar. Bd. 100, pag. 69.

Natronkalk (ein Gemisch von kaustischem Natron und kaustischem Kalk) in einer engen Gasröhre; bei der Hippursäure entwickelt sich bald Ammoniak, welches entweder durch den Geruch oder durch seine Eigenschaft, ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydul-Lösung befeuchtetes Papier zu schwärzen, erkannt wird.

Eine Verwechselung mit Harnsäure ist nicht möglich, es characterisirt diese leicht die Krystallform, ihre Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, sowie die Unlöslichkeit derselben in Alkohol und Aether, worin Hippursäure bekanntlich löslich ist.

Zur Auffindung und Erkennung im Harn kann man zwei Wege einschlagen, jedoch muss der Harn ganz frisch sein (s. 7.).

1. Man verdampft eine Menge von 1—200 Gramm im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und filtrirt die erhaltene Lösung ab. Man hat in diesem Auszug die Hippursäure neben dem Harnstoff etc., man verdampft ihn unter Zusatz von etwas Oxalsäure im Wasserbade zur Syrupconsistenz und extrahirt den nun gebliebenen Rückstand vollständig mit Aether, dem man $\frac{1}{6}$ Alkohol zugesetzt hat. Die ätherische Lösung enthält Hippursäure und etwa vorhandene Fette; man verdunstet sie daher bis fast zur Trockne, versetzt mit etwas Wasser, kocht und filtrirt heiss durch ein kleines Filter. Aus dieser Lösung werden sich beim Erkalten oder beim Verdunsten auf einem Uhrglase bald Krystalle von Hippursäure absetzen, die, so weit das Material reicht, chemisch und microscopisch zu prüfen sind.

Ist der Harn jedoch reicher an Hippursäure, z. B. nach dem Genuss von Benzoësäure, so gelingt es meistens aus dem bis zur Syrupconsistenz verdampften Harn, durch Versetzen mit wenig Salzsäure, Krystalle von Hippursäure zu bekommen, die von der gleichfalls ausgeschiedenen Harnsäure leicht durch Alkohol zu trennen sind.

2. Die zweite Methode ist von *Liebig (Annalen der Chemie u. Pharm. 1844).* Man verdampft wie vorhin, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, bis zum Syrup und schüttelt diesen mit einem gleichen Volum Aether. Sollte sich der Aether nicht wieder klar abscheiden, wie dieses wohl einzutreten pflegt, so erfolgt dies augenblicklich, wenn man der Mischung, nachdem sie eine Stunde gestanden hat, $\frac{1}{20}$ ihres Volums Alkohol zusetzt. Die ätherische Schicht enthält nun die Hippursäure neben Spuren von Harnstoff; man nimmt sie mit einer Pipette vorsichtig ab, und schüttelt sie mit kleinen Portionen Wasser, wodurch Alkohol und Harnstoff an das Wasser treten, während Hippursäure in dem Aether gelöst bleibt. Durch Verdunsten erhält man sie krystallisirt. Sind die Krystalle sehr gefärbt, so lassen sie sich durch



Kochen ihrer Lösung mit Blutkohle leicht und vollständig entfärben. Man hat jedoch durch diese Entfärbungs-Operation einen bedeutenden Verlust.

---

§. 7.
Phenylsäure.
(Carbolsäure, Phenylalkohol.)

Zusammensetzung:

In 100 Theilen	Kohlenstoff	76,93
	Wasserstoff	6,40
	Sauerstoff	16,67
		100,00

Formel C_{12} H_5 O, H O

A. *Vorkommen.* Die Phenylsäure ist von *Wöhler* im Castoreum nachgewiesen und später von *Städeler* neben Tauryl-, Damol- und Damalursäure im Kuh-, Menschen- und Pferdeharn als constanter Bestandtheil aufgefunden. Aus dem menschlichen Harn lassen sich nur sehr geringe Mengen dieser Säure abscheiden, wie es überhaupt noch etwas zweifelhaft ist, ob diese, schon in sehr geringen Mengen, so giftig wirkende Säure präformirt im Harn enthalten ist, oder erst bei der Darstellung gebildet wird. — Alle diese Säuren oder auch die Stoffe, aus denen sie etwa gebildet werden, scheinen die Ursache des Harngeruchs zu sein; *Städeler* glaubt, dass sie sämmtlich schon fertig gebildet im Harn vorkommen und erklärt sie für Producte des thierischen Stoffwechsels. — Die Phenylsäure findet sich ferner in Steinkohlentheer; sie bildet sich bei der trocknen Destillation des Salicins mit Kalk, sowie überhaupt bei der Zersetzung vieler organischer Körper in der Glühhitze etc. *Schlieper* fand sie auch spurenweise unter den Oxydationsproducten des Leims.

B. *Darstellung.* Der zwischen 150° und 200° übergehende Theil des Steinkohlentheers wird mit concentrirter Kalilauge vermischt, der dadurch sich bildende Krystallbrei in heissem Wasser gelöst, das sich abscheidende Oel entfernt und die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt. Die sich abscheidende Phenylsäure wird durch wiederholtes Rectificiren über Chlorcalcium vollkommen entwässert.

C. *Chemisches Verhalten.* Im vollkommen wasserfreien Zustande krystallisirt die Phenylsäure in langen farblosen Nadeln, die bei 35° C. schmelzen und bei 188° C. sieden. Die Säure riecht nach Rauch und wirkt ätzend, giftig. In Wasser ist sie schwer,

in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung coagulirt Eiweiss und wirkt stark antiseptisch.

1. Lässt man auf Phenylsäure Salpetersäure einwirken, so bildet sich zuerst Nitro-, dann Binitro- und zuletzt Trinitrophenylsäure, (C_{12} H_2 [3 NO_4] O + HO), die unter dem gewöhnlichen Namen Pikrinsäure oder Welters-Bitter bekannt ist und auch aus Indigo, Salicin etc. durch Behandlung mit Salpetersäure erzeugt werden kann.

2. Durch Einwirkung von Chlor entsteht Bi- und Trichlorphenylsäure, worin 2 und 3 Aeq. H der Phenylsäure durch Chlor substituirt sind (C_{12} H_3 Cl_2 O + HO, und C_{12} H_2 Cl_3 O + HO).

3. Eisenoxydsalze bewirken in der Auflösung der Phenylsäure eine violette, mehr ins Blaue spielende Färbung, die nach einiger Zeit in eine schmutzig weisse Trübung übergeht.

4. Salpetersaures Silberoxyd und auch Quecksilberoxyd werden durch Phenylsäure reducirt.

5. Tränkt man einen Fichtenspahn mit einer wässerigen Lösung von Phenylsäure, taucht ihn darauf einen Augenblick in verdünnte Salzsäure und setzt ihn nun den Sonnenstrahlen aus, so wird er in wenigen Augenblicken tief blau gefärbt. Die Färbung widersteht der Einwirkung des Chlors hartnäckig, sie wird zwar heller, kommt aber sogleich wieder zum Vorschein, wenn der Spahn in verdünnte Salzsäure getaucht wird.

6. Mit Schwefelsäure vereinigt sich die Phenylsäure zu einer auch nach Monaten noch *flüssig bleibenden* Phenylschwefelsäure.

7. Mit Kalilauge erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse.

8. Das unter den Zersetzungsproducten der Hippursäure auftretende Benzonitril, C_{14} H_5 N (siehe Hippursäure 2 u. 10), lässt sich auch als Phenylcyanid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_2N\end{matrix}\right\}$ betrachten, wie überhaupt die Phenylgruppe mit den Benzoyl- und Salicyl-Körpern im engsten Zusammenhange steht. — Sowohl bei der trocknen Destillation der meisten salicylsauren Salze als auch des benzoesauren Kupferoxyds tritt Phenylsäure auf, was für die Beurtheilung ihres Vorkommens im Harn nicht ausser Acht zu lassen ist.

Neben der Phenylsäure fand *Städeler* noch eine Reihe anderer der Phenylsäure sehr ähnliche Säuren. Diese sind:

1. *Taurylsäure* C_{14} H_8 O_2 (?) die dem Anisol isomer wäre. Sie unterscheidet sich von der Phenylsäure durch ihren höheren Siedepunkt und ferner dadurch, dass sie mit conc. Schwefelsäure eine feste Verbindung giebt, die sich in zarten weissen Dentriten, die allmählich zu kugeligen Massen zusammenwachsen, ausscheidet.

2. *Damalursäure.*

Zusammensetzung:

In 100 Theilen	Kohlenstoff	65,62
	Wasserstoff	9,38
	Sauerstoff	25,00
		100,00

Formel $C_{14}\ H_{11}\ O_3 + HO$.

Die Damalursäure ist eine ölige, der Valeriansäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, sich darin aber in geringer Menge mit stark saurer Reaction lösend.

Mit Basen bildet diese Säure wohlcharacterisirte Salze. Das Barytsalz krystallisirt in oft büschelförmig vereinigten Prismen, die in Wasser zu einer Curcuma bräunenden Flüssigkeit löslich sind. Das Salz ist unschmelzbar und hinterlässt nach dem Glühen kohlensauren Baryt in der Form des ursprünglichen Salzes; es enthält 39,18 % Baryt.

Das Silbersalz bildet ein weisses, sich am Licht nicht veränderndes Pulver; es enthält 49,36 % Silberoxyd.

Auch Bleiessig giebt in der Auflösung der Damalursäure einen weissen, unter dem Microscop in feinen kugelförmig zusammengewachsenen Prismen erscheinenden Niederschlag.

3. *Damolsäure.* Diese Säure ist am wenigsten erforscht; auch sie ist ölig, schwerer als Wasser, wenig darin löslich und bildet ein krystallisirbares, beim Erhitzen schmelzendes Barytsalz, welches 27,50 % Baryt enthält. Aus einer Lösung von damalur- und damolsaurem Baryt krystallisirt das damolsaure Salz zuerst.

Auffindung und Trennung dieser 4 Säuren.

1. Abscheidung sämmtlicher Säuren aus dem Harn.

Frischer Kuhharn (80 ℔) wird mit Kalkhydrat vermischt, einmal aufgekocht, vom überschüssigen Kalk abgegossen und auf $\frac{1}{8}$ abgedampft. Das Filtrat wird mit Salzsäure bei guter Abkühlung versetzt, und die von der ausgeschiedenen Hippursäure nach 24 Stunden abgegossene Mutterlauge destillirt. Durch wiederholtes Rectificiren der bei der ersten Destillation erhaltenen milchigen Flüssigkeit wird zuletzt ein ölförmiges, schwach gelbliches Liquidum erhalten, welches zum grössten Theil in dem mit übergegangenen Wasser untersinkt. — In diesem Oel lässt sich Phenylsäure durch die Reaction mit Eisenchlorid, sowie durch die Blaufärbung eines Fichtenspahns leicht nachweisen. Beim menschlichen Harn ist die Ausbeute eine sehr geringe[1]). —

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 97 pag 134

2. Trennung der einzelnen Säuren.

Das nach 1. erhaltene Oel mit dem Wasser wird mit einer *gewogenen* überschüssigen Menge von Kalihydrat versetzt und der Destillation unterworfen. Im Destillat ist ein stickstoffhaltiges, nicht näher untersuchtes, stark riechendes Oel enthalten. Zu dem Rückstand in der Retorte setzt man so viel $S\ O_3$, dass $^5/_6$ des angewandten Kalis gesättigt werden und destillirt so lange als im Destillat durch Bleiessig noch ein Niederschlag entsteht. Durch wiederholte Destillation der erhaltenen Flüssigkeit über Kochsalz wird endlich der grösste Theil der Säuren ölförmig erhalten, und nur eine geringe Menge einer wässerigen Lösung von stark saurer Reaction bleibt übrig. Zur Abscheidung dieser sauer reagirenden Körper wird das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, 12 Stunden hindurch häufig geschüttelt und die Oelschicht durch Ausziehen mit Aether von den Natronsalzen getrennt.

a. Säuren, die durch das kohlensaure Natron nicht gebunden werden.

Von der nach 2 erhaltenen ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt und der Rückstand noch einmal mit starker Kalilauge der Destillation unterworfen. Die zurückbleibende Kaliverbindung wird mit Kalibicarbonat zersetzt und das erhaltene Destillationsproduct mit Chlorcalcium vollkommen entwässert. Bei der fractionirten Destillation geht der grösste Theil bei 180—195° C. über, welcher aus Phenyl- und Taurylsäure besteht, die durch wiederholte fractionirte Destillation nur unvollkommen weiter getrennt werden können. — Der Hauptunterschied beider liegt ausser dem höheren Siedpunkt der Taurylsäure in dem Verhalten zur concentrirten Schwefelsäure, womit sich die Taurylsäure zu einer festen, die Phenylsäure dagegen zu einer flüssig bleibenden Verbindung vereinigt.

b. Säuren, die durch das kohlensaure Natron gebunden werden.

Die Lösung der Natronsalze, die durch Aether von der Phenyl- und Taurylsäure befreit ist, wird eingedampft, mit SO^3 versetzt und destillirt. Das Buttersäure ähnlich riechende Destillat trennt sich in eine ölige und eine wässerige Schicht. Man kocht das Ganze mit überschüssigem kohlensauren Baryt und lässt krystallisiren. — Durch fractionirte Krystallisation werden verschiedene Barytsalze mit wechselndem Barytgehalt erhalten (27—41% Baryt). Den Hauptbestandtheil macht die Säure aus, deren Barytsalz etwas über 39% Baryt enthält (3., 4. und 5. Krystallisation). Diese Säure ist die Damalursäure $C_{14}\ H_{11}\ O_3 + HO$ (s. diese). Die zweite

Säure, deren Barytsalz 27,4% Baryt enthält (1. und 2. Krystallisation), ist die Damolsäure (s. diese).

Die übrigen Barytsalze (verdunstete Mutterlauge) sind wohl Gemenge von Damalursäure mit einem andern Barytsalz; ob die Säure in diesem Salze Buttersäure, Valeriansäure oder noch eine neue ist, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden.

Bei der Darstellung aus menschlichem Harn ist die Ausbeute im höchsten Grade gering und hat man nicht ganz frischen Harn zur Untersuchung genommen, so erhält man immer auch eine erhebliche Menge Essigsäure.

§. 8.

Harnfarbstoffe.

Zusammensetzung unbekannt.

Obgleich eine Menge tüchtiger Chemiker ihre Aufmerksamkeit diesen Stoffen geschenkt haben, so sind unsere Kenntnisse darüber doch sehr gering. Leider fallen uns nur zu oft die grellsten Farbenveränderungen des Harns in die Augen und doch sind wir nicht immer im Stande, einigen Aufschluss darüber zu geben.

Die Schwierigkeiten der Untersuchung dieser Stoffe sind leicht einzusehen, wenn man erstens bedenkt, in welch' geringer Menge dieselben im Harn vorkommen, obgleich sie die nicht zu verkennende Eigenschaft besitzen, grosse Mengen anderer Stoffe zu färben. Zweitens sind alle diese Farbstoffe sehr zur Zersetzung geneigt, so dass es nicht gelingt, grössere Mengen von Harn zu concentriren, ohne das Pigment mehr oder weniger zersetzt zu haben. Es ist nicht zu verkennen, dass die Wärme diese Umwandlung begünstigt, aber auch eine blosse Berührung mit der Luft, so wie der Schleimgehalt des Harns üben einen nachweisbaren Einfluss aus. Auf die eigenthümliche Wirkung des letzteren auf die Pigmente des Harns werde ich bei den Sedimenten zurückkommen.

Dass die Pigmente im Harn in verschiedenen Modificationen vorkommen, davon zeugen die häufigen Farbenveränderungen des normalen, wie krankhaften Harns und seiner Sedimente. *Scherer* hat über diese Stoffe ausführliche Untersuchungen angestellt, die gerade den Beweis ihrer ausserordentlichen Veränderlichkeit lieferten. So viel hat sich jedoch herausgestellt, dass durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd das Pigment sich in zwei Stoffe zerlegen lässt, die sich chemisch durch einen ungleichen Kohlenstoffgehalt unterscheiden. In krankhaftem Zustande, da wo die Functionen der Lunge, Haut und Leber gestört sind, finden wir dieselben überhaupt immer reicher an Kohlenstoff wie im gesunden.

Beide Niederschläge, sowohl der durch Bleizucker, als der durch Bleiessig erhaltene, sind stickstoffhaltig, dessen Menge zwischen 6,25—8,83% schwankt, während der Kohlenstoff 56—66% und der Wasserstoff 4,10—7,45% ausmacht.

a. Urohämatin.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Harnfarbstoffe, eben so wie die Gallenfarbstoffe, Modificationen oder Zersetzungsproducte des Hämatins sind, die sich beim Durchgang des Blutes durch die Nieren aus letzterem bilden. *G. Harley* hat in der neuesten Zeit diesen Gegenstand wieder sehr sorgfältig behandelt. Es ist ihm gelungen, eine reine Substanz darzustellen, deren genaueres Studium ihm die Ueberzeugung gegeben hat, dass dieselbe nichts anderes, als modificirtes Bluthämatin ist, in welcher Ansicht er noch bestärkt wurde durch die Entdeckung, dass dieser Körper immer auch Eisen enthält. *Harley* nennt diesen Körper Urohämatin; die Methode der Darstellung ist folgende: Eine grosse Menge Harn wird so weit verdampft (während dieses Processes sind die auskrystallisirenden Salze wiederholt zu entfernen) bis die Flüssigkeit die Consistenz und die Farbe der Melasse bekommen hat und darauf mit Alkohol der Farbstoff extrahirt. Der Alkohol, der nun stark tingirt ist, wird erhitzt, bis er kocht und während des Kochens mit Kalkmilch bis zur Entfärbung versetzt. Jetzt wird filtrirt und mit Wasser und Aether wohl ausgewaschen. — Die Kalk- und Farbstoff-Verbindung wird, wenn sie getrocknet ist, mit Salzsäure und Alkohol behandelt, filtrirt, die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum Aether gemischt und unter häufigem Umschütteln mehrere Tage der Ruhe überlassen, so dass der Aether so viel Farbstoff wie möglich aufnimmt. Durch einen Zusatz von Wasser wird der mit Farbstoff beladene Aether abgeschieden und getrennt. Die Aetherlösung hat nun eine sehr schöne, weinrothe Farbe, da sie aber noch nicht ganz rein ist, muss sie mit Wasser gewaschen werden, damit sie von der wenigen Säure, welche übrig bleibt, vom Salz und Harz befreit werde; zu lange aber darf diese Behandlung mit Wasser nicht fortgesetzt werden, weil sich immer dadurch ein wenig Farbstoff mit niederschlägt. So befreit, wird die Aetherlösung verdunstet und der reine Farbstoff bleibt als dunkelrothe Substanz auf der Schale zurück, die, in Alkohol und Aether aufgelöst, eine prächtig rothe Farbe hat. Verbrennt man den so erhaltenen Farbstoff, so bleibt ein kleiner Rückstand, der nur aus Eisen besteht.

Der so dargestellte Farbstoff ist unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, selbst in der stärksten, auch in Wein-

säure und Oxalsäure, löslich dagegen in Ammon, Natronhydrat und Kali, unlöslich in Kochsalzlösung, Chlorbaryum und Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, ein Verhalten, welches auch das Bluthämatin in seinem reinen Zustande zeigt.

Scherer stellte zu seinen Untersuchungen den Harnfarbstoff durch Fällung mit Bleiessig und Bleizuckerlösung, und Behandlung der Farbstoff-Blei-Verbindung mit salzsäurehaltigem Alkohol dar. Dies so erhaltene Product konnte *Harley* durch Behandlung mit Aether, Alkohol und salzsäurehaltigem Alkohol in 4 einzelne Körper zerlegen. — Der schön rothe ätherische Auszug hinterliess, fast zur Trockne verdunstet, einen glänzenden Rückstand, in welchem sich eine fettähnliche Substanz entdecken liess, die *Harley* bei näherer Untersuchung als ein animalisches Harz erkannte. Aehnlich verhielt sich die alkoholische Lösung. Beide wurden nach dem Verdunsten durch Behandlung mit Wasser und Chloroform von diesem animalischen Harze befreit und so der Farbstoff rein erhalten. Die in Alkohol unlösliche Masse liess sich durch Behandlung mit salzsäurehaltigem Alkohol in zwei andere Stoffe zerlegen, die aber von *Harley* noch nicht näher untersucht sind. Die beiden ersten, in Alkohol und Aether löslichen Farbstoffe zeigten bei ihrer Behandlung mit Reagentien eine solche Aehnlichkeit, dass sie für den gegenwärtigen Augenblick als ein und dasselbe angenommen werden dürfen, so dass uns nach *Harley's* Untersuchungen also drei Farbstoffe übrig bleiben. *(Würzburger Verhdl. Band V. 1854.) Jour. f. pract. Chemie Bd. 64. pag. 264.*

b. Uroxanthin.

Uroxanthin soll nach *Heller* im normalen Harn in geringer, im krankhaft veränderten oft in grösserer Menge vorkommen und dem Harn dann eine intensiv lichtgelbe Farbe geben. Durch künstliche oder freiwillige Oxydation soll nach *Heller* aus demselben ein blaues, aus zwei anderen Farbstoffen, Uroglaucin und Urrhodin, bestehendes Sediment gebildet werden. Schlagende Beweise, dass die im Harn durch oxydirende Mittel entstehende Blaufärbung durch Umsetzung eines gelben Farbstoffs bedingt wird, ist *Heller* jedoch schuldig geblieben. Das Uroxanthin lässt sich nach *Heller* entdecken, wenn man zu concentrirter rauchender Salzsäure (3 — 4 C. C.) 20 — 40 Tropfen des fraglichen Harns giesst. Bei Gegenwart von Uroxanthin färbt sich der Harn rothviolett bis intensiv blau.

c. Uroglaucin und Urrhodin.

Diese Stoffe kommen zuweilen in den Sedimenten krankhaft veränderten Harns vor. Sie sollen, wie oben gesagt, nach *Heller* Oxydationsproducte des Uroxanthins sein. (?)

Aus einem Harn, der diese Farbstoffe in Lösung enthält, lassen sie sich nach *Heller* auf folgende Weise gewinnen: Man versetzt den Harn mit Salz- oder Schwefelsäure und lässt so lange stehen, bis er eine tief rothe oder unter Umständen auch blau-violette bis tief blaue Färbung angenommen hat. Darauf neutralisirt man fast mit NH_4 O, CO_2 und verdampft zur Trockne. Beim Behandeln mit Wasser bleibt der Farbstoff als ungelöstes Pulver, gemischt mit anderen Stoffen, zurück. Durch Behandlung mit kaltem Aether lässt sich das Urrhodin, welches der Aether mit rother Farbe aufnimmt, entfernen und aus dem Rückstand des Uroglaucin durch anhaltendes Kochen mit Alkohol in Lösung bringen.

1. Urrhodin. Die ätherische Lösung lässt nach dem Verdunsten den Farbstoff in festem Zustande, jedoch ohne Zeichen von Krystallisation zurück. In der Form undeutlicher Krystalle lässt es sich aber beim sehr langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhalten. Das Urrhodin erscheint krystallisirt, fast schwarz und nur in sehr dünnen Schichten ist es karminroth. Amorph bildet es rosenrothe Körner. In kaltem Alkohol und Aether löst es sich mit schön rother Farbe auf, in Wasser dagegen ist es unlöslich. (*Heller's Archiv 1846 p. 21.*)

2. Uroglaucin. Der alkoholische Auszug wird verdunstet, der Rückstand nach einander mit kaltem Aether, Alkohol und mit kochendem Wasser behandelt und endlich die nun gebliebene Masse in kochendem Alkohol gelöst. Diese Lösung scheidet beim Verdunsten das Uroglaucin als blaues krystallinisches Pulver ab. — Das Uroglaucin stellt ein blaues Pulver dar, das aus microscopischen, in feinen Spitzen auslaufenden Nadeln besteht, die aber selten isolirt vorkommen, sondern meist zu 2, 3 und mehreren zusammengesetzt sind. Meist bilden sie stern- und sonnenförmige Gruppen, die sich wieder untereinander verbinden und grössere Haufen von Strahlenkörpern darstellen. Das Cyanurin früherer Beobachter ist ein Gemisch von Harnblau und Harnroth und daher dieser Name zu tilgen.

Ich habe hier Gelegenheit gehabt, das Auftreten dieses Farbstoffes längere Zeit zu beobachten. Derselbe fand sich im Harn eines jungen Mannes von 18—20 Jahren, der bei anscheinend gesunder Constitution zu verschiedenen Zeiten und lange unausgesetzt denselben secernirte. (Vergleiche auch *Hassall, Journ. f. pr. Chemie 1853. Band 6. S. 382.*) Der frisch gelassene Harn



war stark sauer und trübte sich bald unter Ausscheidung wolkiger Schleimmassen. Einmal bemerkte ich nach kurzem Stehen ein sehr starkes Sediment harnsaurer Salze, die unter dem Microscop erkannt und nach dem Zusatz von Salzsäure eine unzählige Menge der schönsten Tafeln von Harnsäure lieferten. Oxalsaurer Kalk liess sich nicht finden. Die Farbe des Harns war dunkel bernsteingelb.

Versetzte man diesen Harn mit etwa der gleichen Menge Salz- oder Salpetersäure, so färbte er sich bald violett, wurde immer dunkler und zuletzt tief dunkelblau. Nach dem Schütteln oder einigem Stehen schied sich der Farbstoff entweder als ein tief blauer Schaum oder als ein dünnes, röthlich-blauschillerndes Häutchen ab.

Der ausgewaschene Farbstoff stellte ein tiefblaues Pulver mit kupferrothem Strich dar, das in kochendem Alkohol sich löste aber beim Erkalten zum grössten Theil wieder ausschied, während die überstehende Flüssigkeit violett bis röthlich gefärbt blieb (Urrhodin).

Das so erhaltene Product liess sich bei mässiger Hitze sublimiren, wobei es sich zuerst in schön rothe Dämpfe verwandelte und dann als rothblaues Sublimat anlegte. Unter dem Microscop gesehen, zeigte sich dieses in den oben beschriebenen Nadelgruppen. Dies Sublimat war vom sublimirten Indigo nicht zu unterscheiden und auch das Verhalten zu conctr. Schwefelsäure, Salpetersäure und namentlich reducirenden Körpern, wie Eisenoxydul, Schwefelammonium etc. stimmte vollkommen mit dem des Indigos überein [1])

Beim Abdampfen des Harns wurde das Pigment gänzlich zerstört, so dass es im Rückstande nicht mehr nachzuweisen war. Salpetrige Säure zersetzt es ebenfalls.

Der Gehalt des Harns an Harnstoff, Phosphorsäure und Chlor war normal.

Auf ein eigenthümliches Verhalten dieses Harns zu concentrirter Schwefelsäure muss ich noch aufmerksam machen: Versetzte man eine geringe Menge desselben ohne Umschütteln mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ Volum concentrirter Schwefelsäure, so trat zuerst an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine röthliche Färbung ein, die immer dunkler wurde, sich endlich durch die ganze Masse verbreitete und der Flüssigkeit eine tief dunkelrothe, in purpurviolettroth übergehende Farbe ertheilte. Dieses Farbenspiel war ganz dem ähnlich, welches gallehaltiger Harn beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure liefert; hier trat jedoch die Farbe ohne

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 90 pag. 120.

Zusatz von Zucker ein und erschien nicht, sobald der Farbstoff durch Abdampfen zersetzt war.

Hassall hat das Auftreten des Harnblau's im Harn auch in letzterer Zeit häufig beobachtet. Er hält den blauen Farbstoff entschieden für Indigo, da es ihm gelungen ist, aus demselben zwei bekannte Zersetzungsproducte des Indigo's, Isatin und Anilin darzustellen. — Zu dem Hämatin und Urohämatin glaubt *Hassall* den Indigo in naher Beziehung stehend, und zwar betrachtet er ihn als Mittel, um einen Ueberschuss an Kohlenstoff aus dem Körper wegzuschaffen, welches namentlich dann stark beansprucht wird, wenn die gewöhnlichen Werkzeuge zur Entfernung des Kohlenstoffs, die Lungen, durch Krankheit in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt sind. *(Journ. f. pract. Chem. Bd. 63. pag. 381.)* Dagegen führt Schlossberger in seiner Thierchemie, pag. 232, zwei Fälle an, in welchen es ihm durchaus nicht gelang, Indigo als den blau färbenden Stoff zu erkennen. Namentlich misslangen alle Versuche, den letzteren zu reduciren oder Phenylkörper daraus zu erzeugen. Er bestand aber auch nicht aus Berlinerblau oder Vivianit, sondern war offenbar ein eigenthümlicher, in Aether löslicher, organischer Farbstoff.

Bei gewissen Krankheiten, so besonders bei Morbus Brightii, soll das Harnblau häufiger vorkommen und zuweilen freiwillig als ein blaues Pulver aus dem Harn sich absetzen.

Dass durch Combination des Urohaematins mit wechselnden Mengen von Urrhodin und Uroglaucin sehr mannigfaltige Farbennüançen des Harns (grünlich, grasgrün, blau, violett, röthlich) entstehen können, ist leicht ersichtlich.

d. Uroërythrin.

Uroërythrin ist derjenige Farbstoff genannt, welcher den Sedimenten von Harnsäure und harnsaurem Natron ihre oft ziegelrothe oder rosenrothe Färbung ertheilt, die namentlich bei Berührung mit der Luft an Intensivität zunimmt. Das Uroërythrin soll aber auch in krankhaft verändertem Harn in Lösung vorkommen und diesen dann roth färben. Näheres ist jedoch über diesen Farbstoff durchaus nicht bekannt. *(Heller's Archiv 1853 pag. 391.)*

Schliesslich muss ich noch einen Stoff berühren, den *Scharling (Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 42. S. 265)* im ätherischen Extract des Harns gefunden hat. Leider ist es noch nicht gelungen, diesen Körper, den *Scharling* Omichmyloxyd nennt, völlig rein zu erhalten und genauer zu studiren.

Das Omichmyloxyd ist harzähnlich, schmilzt schon im kochenden Wasser zu einem gelben Liquidum, löst sich in Alkohol,

Aether und Alkalien auf. Eigenthümlich ist die saure Reaction dieses Körpers, jedoch noch nicht entschieden, ob dieselbe ihm eigen angehört oder von einer anhängenden Säure herrührt. Im trocknen Zustand riecht das Omichmyloxyd ähnlich wie Castoreum, feucht dagegen urinös, und mit Terpentinöl befeuchtet veilchenartig. Die Elementaranalyse ist noch nicht gemacht, und lässt sich über seine chemische Constitution nichts Gewisses angeben.

B. Unorganische.

§. 9.

Ausser den bis jetzt angeführten organischen normalen Körpern enthält ein jeder Harn gewisse unorganische Stoffe in grösserer oder geringerer Menge, die uns beim Abdampfen des Harns und Glühen des Rückstandes als Asche zurückbleiben. In der Asche finden wir also den ganzen Gehalt dieser Bestandtheile, mit Ausnahme etwa vorhanden gewesenen Ammoniaks, welches sich natürlich bei der hohen Temperatur verflüchtigt hat. Durch den Process der Verkohlung haben sich die unorganischen Stoffe jedoch nicht allein anders unter einander gruppirt, sondern sie haben auch, unter dem Einflusse der Kohle und des Sauerstoffs der Luft, Oxydationen und Reductionen erlitten, so dass sie also in der Asche in anderen Verbindungen enthalten sind, als wie sie im ursprünglichen Harn aufgelöst waren. Steigern wir die Hitze bei einer solchen Einäscherung zu hoch, so können merkliche Mengen ein oder des anderen Stoffes sich verflüchtigen und so der ferneren Bestimmung entziehen. — Wir haben ferner im Harn saures phosphorsaures Natron, dasselbe befindet sich beim Abdampfen und Glühen innig gemischt mit Kohle im Rückstand; glühet man aber diese Masse stark, so wird durch die Kohle ein Theil der Phosphorsäure zu Phosphor reducirt, welcher sich ebenfalls verflüchtigen wird. Es mag dieses hinreichen, um schon jetzt darauf aufmerksam zu machen, wie vorsichtig eine derartige Einäscherung auszuführen ist; das Nähere werde ich jedoch erst im zweiten Theile besprechen.

An unorganischen Basen enthält der Harn besonders Natron, Kali, Kalk und Magnesia theilweise verbunden, besonders was die ersten beiden betrifft, mit Harn- und Hippursäure, aber auch mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Ausser diesen finden sich geringe Mengen von Eisen und Kieselsäure, endlich, besonders im alkalischen Harn, auch Ammoniak. Freie Gase enthält der Harn, ausser einer geringen Menge Kohlensäure und Stickstoff nicht;

pathologisch kommt jedoch zuweilen Schwefelwasserstoff vor. Die Gesammtmenge der im Harn enthaltenen feuerbeständigen Salze differirt bei verschiedenen Personen und unter verschiedenen pathologischen Umständen sehr. So kommen bei Männern Schwankunkungen vor 9,06 Grm. bis 24,50 Grm., bei Frauen 10,28 bis 19,63 vor. *Lehmann* fand in seinem Harn bei gemischter Kost täglich 15,245 Grm. (schwankend zwischen 9,652 und 17,284 Grm.)

Die einzelnen im Harn vorkommenden Salze sind nun folgende.

§. 10.

Chlornatrium.

A. *Vorkommen.* Fast sämmtliches im Harn vorkommende Chlor können wir an Natrium gebunden annehmen. Die Menge des ausgeschiedenen Kochsalzes ist bei verschiedenen Personen und zu verschiedenen Tageszeiten wechselnd. *Hegar* hat in einer Inauguralabhandlung Beobachtungen über die Schwankungen des Kochsalzgehaltes an 8 Personen mitgetheilt, deren Ergebnisse kurz folgende sind: Im Durchschnitt belief sich das in 24 Stunden ausgeschiedene Chlor auf 10,46 Grm., entsprechend 17,5 Grm. Chlornatrium. Am Nachmittage ist die Chlorausscheidung am stärksten, in der Nacht sinkt sie dagegen bedeutend und steigt wieder am Morgen. Körperliche Bewegung vermehrt, leichte Störung der Gesundheit vermindert die Ausscheidung ziemlich schnell. Durch Wassertrinken steigt der Gehalt bald, vermindert sich dann aber später um so mehr. Nach Biergenuss ist die Chlormenge ausserordentlich gering. Was die Gesammtmenge des in 24 Stunden ausgeschiedenen Kochsalzes betrifft, so sind von der Angabe *Hegar's* die neuesten Beobachtungen von *Bischoff* etwas abweichend. *(Bischoff, der Harntsoff, 1853. Seite 23.)* Derselbe hat in seinem eignen Harn die Mengen in 24 Stunden zwischen 8,64 und 24,84 Grm. gefunden, wovon er als Durchschnitt 14,73 angiebt.

In manchen Krankheiten wird die Menge des Kochsalzes ausserordentlich verringert und zwar in allen, wobei reichliche Exsudate aus dem Blute abgeschieden werden. *Redtenbacher* sah in Lungenentzündungen die Chlormengen oft bis zum Minimum verringert, so dass selbst in einzelnen Fällen durch Silber gar keine Trübung mehr zu bemerken war. Andere Beobachter haben diese Erscheinung wenigstens nicht in dem Grade wie *Redtenbacher* angiebt, wahrgenommen.

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Kochsalz krystallisirt unterm Microscop in ausgezeichnet schönen treppenförmigen, regel-



mässigen Würfeln. Eigenthümlich ist die Modification, welche dasselbe erleidet; sobald es aus einer Lösung anschiesst, die zugleich Harnstoff enthält, die gewöhnlichen Würfel verwandeln sich nämlich dadurch in octaëdrische und tetraëdrische Formen. Man hat früher diese Eigenthümlichkeit des Kochsalzes benutzt, um kleine Mengen von Harnstoff in thierischen Flüssigkeiten aufzufinden. Es hat sich jedoch gefunden, dass selbst reines Kochsalz, besonders wenn dasselbe in sehr kleinen Krystallen sich ausscheidet, sehr complicirte Combinationen des regulären Systems annimmt, was noch mehr der Fall ist, sobald der Lösung organische Stoffe beigemischt sind, daher man dieses Mittel, um Harnstoff zu entdecken, jetzt verlassen hat.

C. *Chemisches Verhalten.* Das Kochsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und ertheilt der Lösung einen sehr salzigen Geschmack Uebergiesst man reines, gröblich zerschlagenes, krystallisirtes Steinsalz mit Wasser, so löst sich bei 12—24° C., wenn die Flüssigkeit unter Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen wird, eine unveränderliche Menge Salz auf. In 10 CC. dieser klar filtrirten Lösung fand *Liebig* und Andere, im Mittel von vielen sehr gut übereinstimmenden Bestimmungen 3,184 Grm. Kochsalz. Wir werden hiervon bei quantitativen Bestimmmungen mehrfach Gebrauch machen.

2. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in allen Flüssigkeiten die Chlornatrium enthalten, einen weissen käsigen, in Salpeter- und Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber. Versetzt man aber den Harn, nachdem er mit Salpetersäure angesäuert ist, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so ist der dadurch entstandene Niederschlag nie reines Chlorsilber, sondern auch die Pigmente etc. werden von dem Silbersalz mit niedergeschlagen, was bei der quantitativen Bestimmung des Chlors im Harn mit salpetersaurem Silberoxyd nicht ausser Acht zu lassen ist.

3. Erwärmt man Chlornatrium mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe und seinem Geruch leicht erkannt werden kann.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Chlornatrium sogleich einen in Säuren fast unlöslichen Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel).

5. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Chlornatrium mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so setzen sich die beiden Salze schnell um, es bildet sich salpetersaures Natron und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei von Sublimat (Quecksilberchlorid). Ganz dieselbe Zersetzung erfolgt auch in verdünnten Lösungen, nur scheidet sich

dabei der gebildete Sublimat nicht aus, sondern bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Wir haben beim Harnstoff gesehen, dass in einer Lösung desselben, sobald dieselbe schwach sauer oder neutral ist, durch salpetersaures Quecksilberoxyd ein Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd entsteht. Sublimat erzeugt dagegen in sauren oder neutralen Lösungen keine Fällung. — Es wird nach dieser Voraussschickung leicht sein, folgende Reaction zu verstehen, die *Liebig* zur quantitativen Bestimmung des Chlornatriums im Harn benutzt hat: Entfernt man aus einem Harn durch Zusatz von salpetersaurem und ätzendem Baryt den Gehalt von Phosphor- und Schwefelsäure, und macht man das alkalische Filtrat mit Salpetersäure wieder neutral oder sehr schwach sauer, so ist diese Flüssigkeit eine schwach saure Auflösung von Kochsalz neben Harnstoff. Versetzen wir dieselbe nun tropfenweise mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so wird an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein weisser Niederschlag entstehen, der jedoch beim Umrühren der Flüssigkeit wieder verschwindet. Der zuerst entstandene Niederschlag ist die Verbindung von Harnstoff-Quecksilberoxyd. Da aber Kochsalz in der Flüssigkeit ist, so wird das zugesetzte salpetersaure Quecksilberoxyd sogleich in Sublimat verwandelt, welcher Harnstoff bekanntlich in schwach saurer Lösung nicht fällt. Der zuerst entstandene Niederschlag verschwindet daher und die Flüssigkeit wird so klar wie zuvor. Dieses Reactionsspiel wird sich nun so oft und so lange in derselben Art wiederholen, bis sämmtliches vorhandene Kochsalz zur Ueberführung des tropfenweise zugesetzten salpetersauren Quecksilberoxyds in Sublimat verbraucht ist. Endlich hört dies auf, ein weiterer Tropfen der Quecksilberlösung wird kein Kochsalz mehr finden, wodurch es in Sublimat verwandelt werden kann, und nun einen bleibenden Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd erzeugen. Kenne ich den Gehalt der bis zu diesem Punkt zugesetzten Quecksilberlösung, so lässt sich mit Leichtigkeit daraus die vorhanden gewesene Menge Kochsalz berechnen, da 1 Aeq. Quecksilberoxyd gerade 1 Aeq. Chlornatrium bedarf. (Ausführung siehe im zweiten Abschnitt.)

6. Versetzt man eine neutrale Lösung von Chlornatrium, die zugleich phosphorsaures Natron enthält mit einigen Tropfen einer neutralen chromsauren Kalilösung und lässt darauf aus einer Pipette Silberlösung tropfenweise zufliessen, so wird zuerst alles Chlor als Chlorsilber gefällt. Ist dieser Punkt erreicht so giebt der nächste Tropfen der Silberlösung eine bleibende röthliche Färbung von chromsaurem Silberoxyd. Die Phosphorsäure bleibt bis zu diesem Punkt vollkommen in Lösung, da das Silbersalz diese



3 Säuren in folgender Reihenfolge: Chlor, Chromsäure, Phosphorsäure, fällt. (Titrirmethode von *Mohr.*)

D. *Erkennung.* Zur Erkennung des Kochsalzes im Harn dient uns immer die angegebene Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Harn enthält aber Phosphorsäure, und auch diese giebt mit Silberoxyd einen Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd, der jedoch in Salpetersäure auflöslich ist, während Chlorsilber dadurch nicht gelöst wird. Wir müssen daher bei der Prüfung eines Harns auf Chlor, demselben entweder vor oder nach dem Zusatz der Silberlösung, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zufügen; in ersterem Falle wird alsdann das phosphorsaure Silberoxyd sich nicht niederschlagen, im zweiten aber sich sogleich wieder lösen, und nur das Chlorsilber in käsigen Flocken zurückbleiben.

Dampft man den Harn bis zur Syrupconsistenz ab, so krystallisirt das Kochsalz nach einiger Zeit in Würfel oder Octaeder heraus, die leicht als solche erkannt werden können. — Zur directen Erkennung des Natrons dient das bekannte Verhalten der Natronsalze, dass sie auf dem Ohr eines Platindrahts in der innern Löthrohrflamme geglüht, den äussern Flammenkegel intensiv gelb färben.

§. 11.

Chlorkalium.

Neben dem Chlornatrium enthält der Harn auch Chlorkalium, welches in seinen Krystallformen ganz mit dem Chlornatrium übereinstimmt. — Zur Auffindung des Kalis im Harn versetzt man denselben mit etwas Salzsäure fügt ein gleiches Volum einer Mischung von Alkohol und Aether und darauf eine Lösung von Platinchlorid hinzu. Nach einigen Stunden wird sich das Kaliumplatinchlorid in schönen Octaëdern abgeschieden haben, die namentlich unter dem Microscop leicht zu erkennen sind.

§. 12.

Schwefelsaure Salze.

A. *Vorkommen.* Ueber den Gehalt des Harns an schwefelsauren Salzen sind unter *Vogel's* Leitung in neuester Zeit vielfache Versuche angestellt. Es hat sich aus diesen Bestimmungen ergeben, dass ein Erwachsener durchschnittlich in 24 Stunden 2,094 Grm. Schwefelsäure entleert. In der Verdauungszeit steigt die Menge der ausgeschiedenen Schwefelsäure, sinkt etwas in der Nacht und erreicht ihr Minimum in den Vormittagstunden. Durch reichliches Wassertrinken wird die Ausscheidung auf kurze Zeit vermehrt, sinkt aber später um so mehr *(Gruner).* Eingenommene

schwefelsaure Salze werden in den folgenden 18—24 Stunden durch den Harn vollständig wieder ausgeschieden. Auch reiner Schwefel vermehrt den Schwefelsäuregehalt des Harns. Ueber die Ausscheidung bei verschiedener Nahrung hat *Lehmann* mehrere Beobachtungen gemacht. Er entleerte bei gemischter Kost ungefähr täglich 7,026 Grm., dagegen bei 12 Tage hindurch fortgesetzter rein animalischer im Durchschnitt 10,399 Grm. und bei rein vegetabilischer Kost durchschnittlich nur 5,846 Grm. Schwefelsäure. Krankhafte Zustände üben ebenfalls häufig auf die Schwefelsäureexcretion einen entschiedenen Einfluss aus, wodurch dieselbe oft vermehrt, oft verringert wird.

B. *Chemisches Verhalten.* Die schwefelsauren Salze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich, die unlöslichen sind meistens weiss, die löslichen in krystallisirtem Zustande farblos. Beim Glühen für sich werden die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden nicht zerlegt, glüht man sie aber zusammen mit Kohle oder organischen Stoffen, die beim Glühen Kohle abscheiden, so erleiden sie eine Reduction zu Schwefelmetall, welches an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, wenn man die geglühte Masse mit etwas Säure befeuchtet. Macht man diese Probe auf blankem Silber, so entsteht ein schwarzer Fleck.

1. Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen schwefelsaurer Salze einen weissen feinpulverigen, in Salz- und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.
2. Essigsaures Bleioxyd fällt schwefelsaures Bleioxyd.
3. Werden organische Stoffe mit schwefelsauren Salzen im feuchten Zustande einer mässig erhöhten Temperatur ausgesetzt, so kann Schwefelwasserstoff gebildet werden. Möglich, dass der im Harn zuweilen auftretende Schwefelwasserstoff auf diese Weise sich bildet. (Siehe §. 30.)

C. *Erkennung.* Die Schwefelsäure giebt mit Barytsalzen einen selbst bei auserordentlicher Verdünnung noch sichtbaren, in allen Säuren unlöslichen Niederschlag; bei der Prüfung eines Harns auf Schwefelsäure machen wir daher denselben, aus ähnlichen Gründen wie beim Chlornatrium angegeben, mit Salpetersäure oder auch Salzsäure stark sauer und versetzen ihn nun mit einer Auflösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt; ein entstehender Niederschlag (schwefelsaurer Baryt) deutet mit Gewissheit auf die Anwesenheit der Schwefelsäure. Nimmt man hierzu immer ein gleiches Volum Harn, z. B. 10. CC., und versetzt denselben mit gleichen, aber hinreichenden Mengen von Chlorbaryum und Salzsäure, so lässt der entstehende mehr oder weniger starke Niederschlag

eine approximative Schätzung des Gehalts an vorhandener Schwefelsäure wohl zu. (Siehe den dritten Abschnitt).

§. 13.

Saures phosphorsaures Natron.

A. *Vorkommen.* Dieses Salz findet sich nach *Liebig's* Versuchen ohne Zweifel im Harn, und ist auch in den meisten Fällen die Hauptursache der sauren Reaction desselben. Ueber den Gehalt des Harns an Phosphorsäure sind besonders von *Breed (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78. pag. 150)* vielfache Bestimmungen ausgeführt. In 24 Stunden wurden im Mittel von mehreren Personen 3,765 Grm. bis 5,180 Grm. Phosphorsäure ausgeschieden. Vermehrtes Getränk steigert die Ausscheidung um ein Geringes, jedoch nach *Winter* nur in den ersten 3—4 Stunden. *Winter* hat auch gefunden, dass des Nachts bedeutend mehr Phosphorsäure ausgeschieden wird als des Morgens, am meisten aber des Mittags, denn nach Aufnahme von Nahrungsmitteln steigt die Phosphorsäuremenge sehr erheblich, was sowohl *Winter* wie *Breed* beobachteten. In krankhaftem Zustande sind die Schwankungen, wie leicht begreiflich, ziemlich bedeutend; sie sollen nach *Heller* ziemlich gleichen Schritt mit denen der Sulphate halten.

B. *Chemisches Verhalten.* Das saure phosphorsaure Natron ist in Wasser leicht löslich und ertheilt demselben eine saure Reaction. Beim Glühen für sich zerlegt es sich nicht, mischt man es jedoch vorher sehr innig mit Kohle, oder glüht man es zusammen mit organischen Stoffen, so wird ein Theil der Phosphorsäure reducirt, es bildet sich Phosphor, welcher sich sogleich verflüchtigt.

2. Chlorbarium und salpetersaurer Baryt erzeugen in der Lösung von phosphorsaurem Natron einen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, der in Säuren leicht löslich ist.

3. Mit Kalk und Magnesia bildet die Phosphorsäure in Wasser unlösliche Verbindungen, die selbst in Essigsäure ohne Zersetzung löslich sind. Im Harn finden wir den phosphorsauren Kalk und die phosphorsaure Magnesia in Auflösung, und zwar durch die freie Säure oder die sauren Salze desselben. Neutralisiren wir aber den Harn mit Ammoniak, so fällt der phosphorsaure Kalk unverändert nieder, die phosphorsaure Magnesia aber nimmt Ammoniak auf und erscheint im Niederschlage als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Hierauf beruht auch die Bildung dieser, im alkalischen Harn als Sediment vorkommenden Verbindung. Die alkalische Reaction eines Harns rührt in den meisten Fällen von kohlensaurem Ammoniak her, entstanden durch Zersetzung des Harnstoffs; sobald sich aber dieses gebildet hat, verschwindet die freie Säure des Harns,

und die Erdphosphate können nicht mehr in Lösung gehalten werden. Der phosphorsaure Kalk scheidet sich alsdann amorph, die phosphorsaure Magnesia aber in schönen Krystallen, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, aus.

4. Eisenchlorid giebt in den durch freie Essigsäure sauren Lösungen phosphorsaurer Salze einen gelblich weissen gelatinösen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Diese Verbindung ist in allen Säuren mit Ausnahme der Essigsäure, auflöslich, daher eine Lösung, aus der wir die Phosphorsäure durch Eisenchlorid fällen wollen, keine freie Säure ausser Essigsäure enthalten darf. Ist jedoch irgend eine andere freie Säure zugegen, so setzt man der Flüssigkeit vor der Fällung mit Eisenchlorid essigsaures Natron und freie Essigsäure zu, wodurch die Lösung in eine essigsaure übergeführt wird, worin nun das phosphorsaure Eisenoxyd unlöslich ist. Wir benutzen diese Reaction zur Titrirung der Phosphorsäure nach *Liebig*.

5. Mischt man eine Lösung von phosphorsaurem Natron mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht sogleich ein weisser voluminöser Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit bald krystallinisch wird. — Sublimat dagegen lässt sich mit dem phosphorsauren Natron mischen, ohne dass eine Trübung entsteht. — Setzt man daher zu einer Mischung von phosphorsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxyd, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzauflösung, so setzt sich das phosphorsaure Quecksilberoxyd sogleich mit dem Chlornatrium um, es bildet sich Sublimat und phosphorsaures Natron. Sublimat verändert aber phosphorsaures Natron nicht und daher wird die Flüssigkeit, indem der entstandene Niederschlag wieder verschwindet, hell und klar.

Liebig hat hierauf ein Verfahren gegründet, um den Gehalt an Qecksilberoxyd in salpetersaurer Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. 1 Aeq phosphorsaures Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Umsetzung genau 1 Aeq. Chlornatrium, und kennt man also die Menge des zugesetzten Chlornatriums, so erfährt man dadurch den Quecksilbergehalt der geprüften Lösung.

Wir bedienen uns dieser Methode zur Darstellung der titrirten Quecksilberlösungen für die Kochsalz- und Harnstoffbestimmung nach *Liebig*.

D. *Erkennung*. (siehe §. 14.)

§. 14.

Phosphorsaure Kalk- und Talkerde.

Wie schon oben angegeben, finden sich diese beiden Erdphosphate im sauren Harn in Auflösung, werden jedoch, sobald wir denselben alkalisch machen, ausgeschieden. Nehmen wir zur Prüfung auf Erdphosphate immer ein gleiches Volum Harn, wie z. B. bei der Schwefelsäure 10 CC., so lässt sich auch hier, aus der Menge des durch Zusatz eines Alkalis entstandenen Niederschlages, ein ungefährer Schluss auf ihre vorhandene Menge machen. Ich werde im dritten Abschnitt auf ein von *Beneke* hierzu angegebenes Verfahren zurükkommen.

Der Gehalt des normalen so wie pathologischen Harns an Erdphosphaten ist sehr schwankend, und hat besonders *Beneke* hierüber unendlich viele Versuche angestellt. *(S. Beneke, der phosphorsaure und oxalsaure Kalk, Göttingen 1850.) Lehmann* fand bei gemischter Kost im Harn von 24 Stunden durchschnittlich 1,093 Grm. Erdphosphate, dagegen giebt *Lecanu* Schwankungen von 0,029 bis 1,960 Grm. in 24 Stunden an. Es scheint die Menge der ausgeschiedenen Erdphosphate sehr von der Natur und Menge der genossenen Nahrung abzuhängen, so finden sich z. B. bei rein animalischer Kost bedeutend mehr als bei vegetabilischer. *Lehmann* entleerte bei ersterer, die er 12 Tage lang fortsetzte, im Durchschnitt 3,562% in 24 Stunden. — Eine grössere Versuchsreihe, die ich über die Ausscheidung der Erdphosphate mit 4 jungen gesunden Männern anstellte, gab mir folgende Resultate:

1) Im normalen Zustande werden von einem erwachsenen Menschen von 20—25 Jahren, bei gemischter Nahrung, durchschnittlich in 24 Stunden, im Mittel von 52 Beobachtungen, 0,9441 bis 1,012 Grm. Erdphosphate entleert.

Das Maximum betrug im Mittel 1,138 bis 1,263 Grm.; nur einmal wurden 1,554 Grm. in 24 Stunden entleert.

Das Minimum belief sich im Mittel auf 0,8 Grm. und nur einmal wurden 0,328 Grm. entleert.

2) Der phosphorsaure Kalk betrug im Durchschnitt von 52 Bestimmungen 0,31 bis 0,37 Grm. Das Maximum war im Mittel 0,39 bis 0,52 Grm., nur einmal wurden 0,616 Grm. entleert.

Das Minimum war ziemlich constant 0,25 Grm., nur einmal betrug es 0,15 Grm.

3) Die phosphorsaure Magnesia betrug im Mittel von 52 Beobachtungen 0,64 Grm. Das Maximum war durchschnittlich 0,77, nur einmal wurden 0,938 Grm. entleert. Das Minimum belief sich im Mittel auf 0,5, sank jedoch einmal auf 0,178.

4) Im normalen Zustande werden nahehin durchschnittlich auf 1 Aeq. $3CaO, PO_5$ 3 Aeq. $2MgO, PO_5$ entleert. In 100 Theilen bestehen die gesammten Phosphate durchschnittlich aus 67 p. C. phosphorsaurer Magnesia und 33 p. C. phosphorsaurem Kalk.

5) Eingenommene Kalksalze gehen nicht oder nur in sehr geringer Menge in den Harn über; die Gesammtmenge der normal ausgeschiedenen Phosphate erleidet dadurch keine erhebliche Vermehrung.

6) In Krankheiten scheint die absolute Menge der Erdphosphate, so wie das relative Verhältniss zwischen Kalk- und Magnesiaphosphat sehr von der normalen Ausscheidung abzuweichen.

Erkennung. Die Erkennung der Phosphorsäure im sauren Harn unterliegt keinen Schwierigkeiten: der sogleich durch Ammon entstehende Niederschlag von ausgeschiedenen Erdphosphaten lässt über die Anwesenheit dieser nicht im Zweifel. Ob aber der Harn ausser der mit dem Kalk und der Magnesia niedergefallenen Phosphorsäure noch andere enthält, findet man leicht, sobald man den durch Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit einer geringen Menge Eisenchlorid prüft; ein hierdurch entstehender gelblich-weisser Niederschlag wird uns den übrigen Gehalt an Phosphorsäure zu erkennen geben. In einem alkalischen Harn finden wir die Erdphosphate im Sediment, und wird darüber bei diesen die Rede sein. Will man in dem durch Ammon entstandenen Niederschlage, der also aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammon-Magnesia besteht, den Kalk von der Magnesia trennen, so löst man den Niederschlag in Essigsäure, setzt etwas Salmiak und darauf eine Lösung von oxalsaurem Ammon hinzu, wodurch der Kalk als oxalsaurer gefällt wird, während die Magnesia in Lösung bleibt und in dem Filtrat durch Zusatz von Ammon wieder als phosphorsaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen werden kann.

§. 15.

Eisen.

A. *Vorkommen.* Das Eisen findet sich meistens in äusserst geringer Menge in der Harnasche, und zwar ist es nach *G. Harley* ein constanter Bestandtheil des Urohaematins, welches beim Glühen eine Asche von fast reinem Eisenoxyd zurücklässt. Enthält ein Harn Blut, so gelingt es leichter, Eisen in der Asche nachzuweisen; man hat dieses Factum benutzt, um in Fällen, wo durchs Microscop keine Blutkörperchen mehr zu finden waren, ihre Gegenwart nachzuweisen. Unsicher ist dieser Schluss aber in mancher Beziehung, da auch nach dem Gebrauch von Eisenpräparaten der

Harn häufig solche Mengen enthält, dass sich das Eisen unmittelbar durch unsere gewöhnlichen Reagentien zu erkennen giebt, in anderen Fällen ist es wieder nur in geringer Menge in der Asche aufzufinden.

B. *Chemisches Verhalten.*

1. Schwefelammonium erzeugt in Eisenoxydul- und Eisenoxydlösungen einen schwarzen, in Salz- und Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von Schwefeleisen.

2. Ferrocyankalium erzeugt in Eisenoxydlösungen einen tief blauen Niederschlag von Eisen-Ferrocyanid (Berlinerblau) Cfy 3+4Fe. In Eisenoxydullösungen ist der Niederschlag bläulich-weiss und besteht aus Kaliumeisenferrocyanür (Ka, Fe3, Cfy2).

3. Schwefelcyankalium verändert Eisenoxydullösungen nicht, in Eisenoxydlösungen aber bringt es eine intensiv rothe Färbung von Eisencyanid hervor.

4. Setzt man zu einer sauren Lösung eines Eisenoxydulsalzes eine Lösung von übermangansaurem Kali, so geht das Eisenoxydul vollkommen in Eisenoxyd über, ist dieser Punkt erreicht, so bewirkt der nächste Tropfen der übermangansauren Kalilösung eine schöne rothe Färbung der Flüssigkeit.

$$[10\,Fe\,O, SO_3 + 8\,SO_3 + K\,O, Mn_2\,O_7 = 5\,(Fe_2\,O_3, 3\,S\,O_3) + K\,O.\,S\,O_3 + 2\,(Mn\,O, SO_3)$$

C. *Erkennung.* Zur Auffindung und Erkennung des Eisens wählt man immer die Asche des Harnrückstandes. Dieselbe wird in wenig Salzsäure aufgelöst, und die Lösung zweckmässig in zwei Theile getheilt. Die erste Hälfte kocht man mit einem Tropfen Salpetersäure und versetzt darauf mit Schwefelcyankalium; bei den geringsten Mengen von Eisen wird die Flüssigkeit eine röthliche Farbe annehmen, die bei grösseren Mengen tief dunkelroth wird. Bei Spuren von Eisen sieht man die Färbung am deutlichsten, wenn man das Röhrchen auf eine weisse Unterlage stellt und von oben hineinsieht. Setzt man statt Schwefelcyankalium zu der zweiten mit Salpetersäure gekochten und verdünnten Flüssigkeit Blutlaugensalz, so werden sich nach einigem Stehen blaue Flocken von Berlinerblau abscheiden. Ist die Eisenmenge bedeutender, so fällt sogleich das Berlinerblau mit schöner Farbe nieder.

§. 16.

Ammonsalze.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Auffindung und Bestimmung des Ammoniaks im normalen Harn mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist. Wie leicht zersetzen sich bekannt-

lich die Farb- und Extractivstoffe, wie gern geht der Harnstoff in kohlensaures Ammon über, besonders sobald obige Stoffe ihm zur Seite stehen. Diesen Ursachen ist es sicherlich zuzuschreiben, dass man über das Vorkommen und die Menge des Ammoniaks im normalen Harn noch nicht ganz im Klaren ist. Concentrirt man normalen, sauer reagirenden Harn in einer Retorte bei möglichst niedriger Temperatur, so wird man im übergehenden Destillate immer Ammoniak finden, während der zurückbleibende concentrirte Harn oft stärker Lacmus röthet wie zuvor. Diese befremdende Erscheinung lässt sich auf folgende Art erklären: Das im Harn vorhandene saure phosphorsaure Natron wirkt in der Wärme zersetzend auf den Harn- und Farbstoff ein, wodurch sich phosphorsaures Natron-Ammoniak bildet. Dieses Salz hat aber die Eigenschaft, schon bei 100° Ammoniak abzugeben und sich wieder in saures phosphorsaures Natron zu verwandeln; es wirkt also, so lange das Verdunsten dauert, auf die genannten Stoffe ein, und der Harn kann daher immer seine saure Reaction behalten, während im Destillat viel Ammoniak ist.

Liebig sagt in seiner schönen Arbeit über die Constitution des Harn der Menschen etc. Folgendes über diesen Gegenstand:

> „Das Ammoniak ist ein Product der Fäulniss stickstoffhaltiger Materie und dürfte als solches nur ein zufälliger Bestandtheil des Thierkörpers und seiner Secrete sein. In Folge von Vorgängen, welche unabhängig von dem Lebensprocesse sich im Organismus vollenden, können natürlich alle Flüssigkeiten im Körper reich an Ammoniak sein. Der gesunde Harn enthält aber nur sehr kleine oder sehr zweifelhafte Spuren von Ammoniak, welche wahrscheinlich schon in der Nahrung sich finden. Der frische Harn entwickelt mit Alkalien Ammoniak, allein er gibt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, und die Krystalle, die sich über Nacht in dieser Mischung niederschlagen, zeigen alle Eigenschaften des Kaliumplatinchlorids. Die im Organismus im gewöhnlichen Zustande sich bildende Ammoniakmenge ist ebenfalls sehr klein, denn sie reicht nicht einmal hin, um die Säuren zu neutralisiren, von welchen im Harn die saure Reaction herrührt.“ (?)

Liebig sagt ferner, dass das Platinchlorid sich überhaupt nicht zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn eigne, da die nie fehlenden Kalisalze, so wie das Ammoniak, welches sich durch Einwirkung dieses Reagens auf die organischen Bestandtheile des Harns bildet, es in seiner Anwendung unsicher machen.

Diese Ansicht, die auch *Lehmann* und *Scherer* theilen, ist von *Heintz, Böcker, Boussingault, de Vry* etc. zu widerlegen gesucht,



allein die Sache ist durch Letzterer Arbeiten noch nicht zum Abschluss gekommen. Ich habe den Gegenstand in letzterer Zeit wieder aufgenommen und gefunden, dass sich allerdings Ammonsalze auch im normalen Harn finden. *(Journ. f. pract. Chemie, Bd. 64, pag. 177.)* Ich benutzte bei meinen Versuchen eine von *Schlössing* angegebene Methode, die darauf beruht, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässerige Lösung an der Luft ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit verdunsten lässt, wenn sie sich in einem möglichst flachen Gefäss in nicht zu hoher Schicht befindet. Das dabei entweichende Ammoniak wird an eine titrirte Schwefelsäure gebunden und maassanalytisch bestimmt. (Ausführung siehe im. 2. Abschnitt.)

Nachdem ich mich von der Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode überzeugt hatte (vergleiche meine oben citirte Abhandlung), ging ich zur Bestimmung der Ammoniakmenge über, die in 24 Stunden von einem gesunden Manne entleert wird. Meine Versuche ergaben, dass von einem Manne von 20 bis 36 Jahren in 24 Stunden durchschnittlich 0,7243 Grm. Ammoniak, entsprechend 2,2783 Grm. Salmiak, ausgeschieden werden. Die Menge differirt in 24 Versuchen zwischen 0,3125 Grm. und 1,2096 Grm. Ammoniak, entsprechend 1,4272 Grm. und 3,8038 Grm. Salmiak. Ich stellte meine Versuche mit 2 gesunden Männern von 20 und 36 Jahren an und fand, dass von letzterem durchschnittlich eine etwas grössere Menge Ammoniak innerhalb 24 Stunden entleert wurde. Folgende Uebersicht mag die Differenzen zeigen:

	Mann von 20 Jahren.		Mann von 36 Jahren.		Differenz.	
	NH_3	NH_4Cl.	NH_3	NH_4Cl.	NH_3	NH_4Cl.
In 24 Stunden . .	0,6137.	1,9305.	0,8351.	2,6361.	0,2214.	0,7056.
In 1000 CC. Harn .	0,3939.	1,2390.	0,5245.	1,6560.	0,1306.	0,4170.

Eingenommener Salmiak geht zum grössten Theil unverändert in den Harn über.

§. 17.

Kieselsäure.

Die Kieselsäure findet sich nur in sehr geringer Menge im Harn; zu ihrer Auffindung schlägt man folgenden Weg ein: Eine nicht zu geringe Menge Harn wird in einer Platin- oder Silberschale verdampft und eingeäschert. Die erhaltene Asche mischt man mit einem Ueberschuss von chemisch-reinem kohlensauren Natronkali und schmilzt einige Zeit lang im Platintiegel. Die Masse löst man in Wasser, macht mit Salzsäure sauer und verdampft in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne. Zieht man den

trocknen Rückstand mit Wasser aus, so bleibt die Kieselsäure rein zurück.

Die so erhaltene Kieselsäure ist weiss, pulverig ohne Geschmack und Geruch und knirscht zwischen den Zähnen. Sie löst sich weder in Wasser noch in Säuren auf, dagegen wird sie, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, vollkommen ohne Rückstand aufgenommen. (Zeichen der Reinheit.)

II. Abnorme Harnbestandtheile.

§. 18.
Albumin.

Zusammensetzung.

		Scherer	*Mulder*
In 100 Theilen:	Kohlenstoff	54,883	53,5
	Wasserstoff	7,035	7,0
	Stickstoff	15,675	15,5
	Sauerstoff		22,0
	Schwefel	22,365	1,6
	Phosphor		0,4
			100,0

Rationelle Formel unbekannt.

A. *Vorkommen.* Das Albumin ist bekanntlich der wichtigste Stoff, den der thierische Körper zu seiner Erhaltung nöthig hat; es liefert ihm das Material zu seiner Ernährung, sowie zum Wiederersatz der verbrauchten Organe. Seine Verbreitung im ganzen Körper ist daher gross; so bildet es den Hauptbestandtheil des Blutes, der Lymphe, des Chylus, sämmtlicher seröser Flüssigkeiten und der Liquida des Zellgewebes. Pathologisch findet sich das Albumin im Harn, und zwar bei den mannigfaltigsten Störungen der Gesundheit, sowohl der leichteren wie der schwersten. In ganz normalem Zustande des Organismus geht es wohl nicht in den Harn über, jedoch herrschen hierüber noch einige Zweifel, die wohl hauptsächlich von dem Begriff, den man von absoluter Gesundheit hat, herrühren. Dass sein Auftreten jedoch nicht lediglich Folge einer Nierenaffection ist, ist eine Thatsache, die von den Aerzten wohl täglich beobachtet wird; wie viele chronische und acute Krankheiten haben Stadien, in denen sich Albumin im Harn findet. Am constantesten ist das Auftreten bei allen Affectionen der Nieren, die mit dem Namen der Bright'schen Krankheit umfasst werden. Es liegt ausserhalb des Zweckes dieses Schriftchens, so wie meines Berufes, mich auf eine Aufzählung der verschiedenen Krankheiten einzulassen, in denen man Albumin

im Harn beobachtet hat. So viel hat sich aber herausgestellt, dass es nothwendig ist, einen jeden pathologischen Harn, von dessen Constitution man sich ein Bild verschaffen will, auf Albumin zu prüfen, da sein Auftreten durchaus nicht von einer bestimmten Krankheitsform begleitet ist.

Durch ein besonderes microscopisches Verhalten ist das Albumin nicht ausgezeichnet.

B. *Chemisches Verhalten.* Das Albumin gehört bekanntlich zu den stickstoffhaltigen Stoffen des Thier- und Pflanzenreichs, die *Mulder* unter dem Namen der Proteinsubstanzen zusammenfasst. Alle diese Stoffe, Albumin, Casein, Fibrin etc., haben eine fast gleiche procentische Zusammensetzung, grosse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, aber mehr oder weniger Abweichendes in ihrer wahren Constitution. *Mulder* betrachtet sie als eine Klasse von Körpern, denen allen zwei Grundstoffe, das Protein und Oxyprotein, als Ausgangspuncte dienen. Der Hauptrepräsentant dieser Klasse ist das Albumin, über dessen Wichtigkeit im thierischen Organismus keine Zweifel mehr obwalten. — Der Eiweissstoff zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass er uns in sehr vielen Modificationen entgegentritt. Ob diese Verschiedenheiten von einer wechselnden Lagerung der Atome dieses Körpers herrühren oder in beigemengten fremden Stoffen, als Alkalien und Salze, zu suchen sind, ist bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit entschieden. — Wir haben uns besonders zwei Formen zu merken, in denen uns das Albumin zu Gesichte kommt, nämlich die lösliche und unlösliche. In löslicher Form finden wir dasselbe überall im Körper, jedoch ist seine Auflösung wohl keineswegs durch Wasser allein vermittelt, sondern auch durch einen gewissen Salzgehalt, und besonders durch etwas freies Alkali. Lassen wir eine Auflösung von reinem Albumin im Vacuo oder unter 50° verdampfen, so bleibt das lösliche Eiweiss als blassgelbliche, durchscheinende Masse zurück, die sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. In Wasser quillt es zu einem gallertartigen Magna auf, ohne sich in erheblicher Menge zu lösen; setzt man jedoch eine geringe Menge irgend eines Alkalisalzes hinzu, so erfolgt schnell vollständige Lösung. — Eine Lösung von Albumin lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Durch die Einwirkung einer ganzen Reihe von Körpern, ja zuweilen von selbst unter Mitwirkung der Luft, geht diese lösliche Modification in die unlösliche über. So in frisch gefälltem Zustande ist das unlösliche Albumin weiss-flockig, ohne Geruch und Geschmack, und erscheint unter dem Microscop als ein amorphes körniges Gerinnsel. Getrocknet bildet es eine gelbliche, hornartige

durchscheinende, leicht zerreibliche Masse, die in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlöslich ist.

Von den meisten Säuren wird das lösliche Albumin in die unlösliche Modification übergeführt und coagulirt, sobald dieselben in einigem Ueberschuss zugesetzt werden; organische Säuren aber, mit Ausnahme von Gerbsäure, fällen Eiweisslösungen nicht.

Alkalien coaguliren das Albumin nicht, führen es jedoch in eine andere schwer lösliche Modification über.

Zu den meisten Reagentien zeigt das Albumin dasselbe Verhalten, wie alle anderen Proteinkörper. Für uns wichtig sind folgende Erscheinungen:

1. Lassen wir auf Albumin eine kaustische Lauge von Kali oder Natron einwirken, so erfolgt vollständige Lösung; die Flüssigkeit hat eine gesättigt gelbe Farbe und enthält das Albumin nicht mehr unzersetzt. Neutralisiren wir das Alkali mit einer Säure, so schlägt sich das gelöste Eiweiss wieder nieder. Zu gleicher Zeit bemerkt man eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff, herrührend von dem Schwefelgehalt des nun modificirten Albumins.

2. Concentrirte Essigsäure löst Albumin in der Wärme ebenfalls; in dieser Auflösung bewirken Ferro- und Ferridcyankalium eigenthümliche Niederschläge.

3. Erwärmen wir Albumin mit concentrirter Salzsäure, besser noch unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, so resultirt eine violettrothe Flüssigkeit.

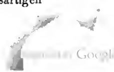
4. Concentrirte Salpetersäure färbt es beim Erhitzen gelb. (Xanthoproteinsäure.)

5. Eine Auflösung von 1 Th. Quecksilber in 2 Th. einer $4^1/_2$ Aeq. Wasser enthaltenden Salpetersäure (sp. Gw. 1,41), bildet das empfindlichste Reagens auf Albumin, so wie auf alle Proteinkörper, mögen dieselben gelöst oder ungelöst sein. Erwärmen wir eine albuminhaltige Flüssigkeit mit dieser Quecksilberlösung bis auf 60—100°, so erhält man eine intensiv rothe Färbung, die weder an der Luft, noch durch längeres Kochen verschwindet.

6. Durch eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoff wird das Albumin braungelb gefärbt. Es ist dies besonders unter dem Microscop eine gute Reaction.

7. Erhitzt man Albumin auf dem Platinablech, so bräunt es sich alsobald, bläht sich auf und entwickelt einen Geruch nach verbranntem Horn. Zurück bleibt eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle und endlich eine grauweisse besonders Kalk- und Phosphorsäure enthaltende Asche.

8. Bei der trocknen Destillation, so wie durch Einwirkung oxydirender Körper und durch Fäulniss, liefern die eiweissartigen



Körper eine Menge Zersetzungsproducte, unter denen Ameisensäure, Essigsäure, fette Säuren (Buttersäure, Valeriansäure) Benzoësäure, Bittermandelöl, und unter andern Körpern noch zwei krystallisirte Verbindungen: das Leucin und Tyrosin zu bemerken sind. (Siehe diese §. 33. 34.)

9. Erwärmt man eine Auflösung von Albumin in einer Proberöhre über der Weingeistlampe, so fängt sie an, sobald die Temperatur auf 75—80° gestiegen ist, sich zu trüben, und zwar bemerkt man, dass die Trübung zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit sichtbar wird und sich nach und nach durch die ganze Röhre verbreitet. Bald entsteht nun ein flockiges weisses; oder unter Umständen mehr oder weniger gefärbtes Coagulum, indem das Albumin in die unlösliche Modification übergeht. Es ist jedoch bei dieser an und für sich einfachen Reaction mehreres zu bemerken: Ist die Albuminlösung sehr verdünnt, so erfolgt oft nur bei Kochhitze eine Trübung, aus der sich jedoch zuweilen, besonders nach längerem Kochen und Stehen, deutliche Flocken abscheiden. Ist die Reaction der Flüssigkeit eine schwach saure, so erfolgt in den meisten Fällen, sobald die Säure nicht im Ueberschuss vorhanden ist, eine vollständige Coagulation; reagirt die Lösung aber alkalisch, so erfolgt oft in der Hitze nur eine schwache Trübung, selbst wenn der Gehalt an Albumin bedeutend ist; es bleibt mit dem Alkali verbunden in Lösung. Setzt man aber vor dem Erhitzen so viel Essigsäure zu, als nöthig ist, um das freie Alkali zu sättigen, so erfolgt die Ausscheidung vollständig und grobflockig. Einen Ueberschuss von Säure muss man aber sorgfältig vermeiden, da sonst das Albumin durch die freie Essigsäure auch beim Kochen mehr oder weniger gelöst bleibt.

Das entstandene Coagulum ist die unlösliche Modification des Albumins und verhält sich zu Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien, wie oben angegeben ist. — In der Wärme, schneller beim Kochen, wird es von Essigsäure und besonders von Salzsäure, von letzterer mit rothblauer Farbe aufgenommen.

10. Verdünnte Salpetersäure bewirkt in Albumin-Lösungen; einen weissen Niederschlag von salpetersaurem Albumin, der in vielem Wasser löslich ist (Wichtige Reaction). Andere Mineralsäuren verhalten sich ähnlich.

11. Essigsäure erzeugt keinen Niederschlag.

12. Starker Alkohol coagulirt eine Eiweisslösung vollkommen, sehr wasserhaltiger bewirkt zwar auch eine Fällung, führt aber das Albumin nicht in die unlösliche Modification über.

13. Die meisten Metallsalze, auch Alaun, bewirken Nieder-

schläge von verschiedener Zusammensetzung. Besonders wichtig ist die Fällung durch Quecksilberchlorid (Sublimat).

14. Zucker und concentrirte Schwefelsäure färben sich mit allen echten Proteinkörpern schön roth, gerade so, wie dies mit den Gallensäuren (siehe diese) der Fall ist. (*Schultze.*)

15. Beim Behandeln mit übermangansaurem Kali liefern die Proteinkörper neben anderen Stoffen auch Harnstoff. *(Bechamp.)*

Bechamp erwärmte 10 Grm. Albumin mit seinem 30fachen Gewicht Wasser und 75 Grm. übermangansaurem Kali auf 40°, wobei er von Zeit zu Zeit verdünnte Schwefelsäure zusetzte, doch so, dass die Flüssigkeit stets alkalisch blieb. In dem alkoholischen Extract des erhaltenen mit SO^3 neutralisirten Filtrats, konnte Harnstoff bestimmt nachgewiesen werden. Blutfibrin, Leim, Kleber gaben bei obigem Verfahren ebenfalls Harnstoff.

16. Es lassen sich einige wenige chemische Anhaltspunkte anführen, die die Möglichkeit nicht ganz ausschliessen, dass der Thierkörper unter gewissen Umständen aus den Proteinkörpern Zucker erzeugen kann. Diese sind:

1. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Proteinkörper bildet sich neben Xanthoproteinsäure auch Zuckersäure und Oxalsäure, die sich bekanntlich auch direct auf diesem Wege aus Zucker durch Salpetersäure erhalten lassen.
2. Beim Behandeln mit Chromsäure entsteht neben anderen Producten auch Aldehyd, welches sich ebenfalls direct aus Milchzucker durch Chromsäure erzeugen lässt.

Man könnte hiernach zu der Vermuthung kommen, die Proteinstoffe für gepaarte Verbindungen mit Kohlenhydraten zu halten, deren stickstoffhaltiger Paarling durch die Oxydation des Organismus zuletzt als Harnstoff wieder austritt, was durch die oben angeführte Oxydation der Proteinstoffe durch übermangansaures Kali, fast ausser Zweifel gesetzt ist, während das Kohlenhydrat in Zucker verwandelt und weiter oxydirt zuletzt in CO^2 und Wasser zerfällt. Es spricht dafür ferner das constante Auftreten des Zuckers in der Leber (auch wohl das Inosit's in den Muskeln), während er in dem Pfortaderblut fehlt, und es *Lehmann* auch nicht gelang in dem Pfortaderblut dem Magen- und Darminhalt nach Fleischnahrung einen Stoff zu finden, aus welchem nach bekannten Methoden leicht Zucker erzeugt werden kann. *Lehmann* glaubt daher, dass aus gewissen noch nicht näher erforschten Extractivstoffen und vielleicht dem Fibrin des Pfortaderblutes der in dem Leberparenchym gefundene und mit dem Lebervenenblut ausströmende Zucker erzeugt wird.

In neuester Zeit dagegen fand C. Bernard im Lungenparen-



chym etc. selbst eine Zuckerbildende Substanz, ein thierisches Amylum, welches sich fast rein aus einer concentrirten Abkochung der Leber durch Essigsäurehydrat als weisses Pulver fällen lässt. Die Substanz hat alle Eigenschaften eines Kohlenhydrats und geht durch Digestion mit Speichel sehr leicht in Zucker über. *(Gaz. hebdom. de Med. etc. Tom. IV. Nr. 28, pag. 480 et 483. Chem. Centralbltt. 1857, pag. 580.*

C. *Erkennung.* Die Erkennung des Albumins im Harn beruht auf sehr einfachen Operationen, die, mit Umsicht ausgeführt, einen sicheren Schluss zulassen. Zuerst überzeugt man sich von der Reaction des Harns, füllt alsdann ein Röhrchen bis zur Hälfte und erhitzt über der Weingeistlampe. Reagirte der Harn sauer, so wird bei Gegenwart von Albumin, sobald die Temperatur über 70° gestiegen ist, eine Trübung an der Oberfläche der Flüssigkeit sich einstellen, der bald eine Coagulation des Eiweisses folgen wird. War der Harn jedoch neutral oder alkalisch, so wird aus dem oben angeführten Grunde die Ausscheidung nicht erfolgen, sondern sich meistens nur eine milchige Trübung einstellen. Versetzt man nun aber eine neue Menge vor dem Erhitzen mit etwas Essigsäure, wobei ein Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden ist, so erfolgt beim Kochen vollständige Coagulation in grossen Flocken. Ist der Harn endlich stark sauer, enthält er namentlich freie Salz- oder Salpetersäure, wie dies nach dem innerlichen Gebrauch dieser Säuren der Fall sein kann, so kann die Coagulation in der Kochhitze ebenfalls noch ausbleiben. Um in diesem Falle das Albumin zu finden, muss man den Harn vor dem Erhitzen mit sehr verdünntem Ammon genau neutralisiren. Erhält man trotz aller dieser Cautelen beim Kochen keine in Salpetersäure unlösliche Trübung, so ist die Abwesenheit des Albumins erwiesen.

Es können jedoch auch Fälle eintreten, wo zuweilen beim Kochen des Harns, besonders wenn derselbe nur schwach sauer oder neutal ist, sich ein Niederschlag bildet, selbst dann, wenn keine Spur von Albumin zugegen ist. Der Niederschlag besteht aus phosphorsauren Erden, die in dieser Form durchs Auge kaum vom coagulirten Albumin zu unterscheiden sind. Der Zweifel lässt sich leicht beseitigen, wenn man der Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendirt ist, einige Tropfen verdünnter Salzsäure zusetzt und umschüttelt; bestand die Ausscheidung aus Phosphaten, so werden sich diese bald lösen und die Flüssigkeit klar werden; war sie jedoch Albumin, so wird sie nicht verschwinden.

Haben wir uns so von der Gegenwart des Albumins überzeugt, so geben noch die Niederschläge, die durch Salpetersäure und Sublimatlösung erzeugt werden, eine weitere Bestätigung.

Anhang.

§. 19.

Von den übrigen Proteinstoffen kommt noch zuweilen Faserstoff vor, der sich, besonders bei heftigen Entzündungen der Nieren und Harnwege, in grösseren Klumpen abscheidet. Ein solcher Harn enthält aber immer auch Blut, und ist in Folge dieses auch eiweisshaltig. Die eigenthümlichen schlauchartigen Harncylinder, die *Frerichs* für plattgedrückte Faserstoffgerinnsel ansieht, werde ich bei den Sedimenten behandeln.

Einzelne Fälle sind auch beobachtet, wo der Harn Fibrin theils als gallertartige Masse, theils als körnige oder fadenziehende Klümpchen abschied.

Casein ist mit Bestimmtheit noch nicht im Harn nachgewiesen.

Es gehen ferner zuweilen Proteinstoffe in den Harn über, die in ihren Eigenschaften nicht mit den gewöhnlichen übereinstimmen. So beschreibt *Bence Jones (Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 67. S. 97—105)* einen Fall, wo er in dem Harn eines an „Knochenerweichung“ leidenden Mannes neben den Harncylindern eine eigenthümliche eiweissartige Substanz gefunden hat, die sich dadurch auszeichnete, dass sie in kochendem Wasser löslich war und, durch Salpetersäure niedergeschlagen, sich beim Erwärmen wieder auflöste, aber beim Erkalten wieder ausschied. Durch ihr Verhalten zu den oben beim Albumin besprochenen Reagentien, als Essigsäure, Blutlaugensalz und concentrirte Salzsäure, zeigte sie sich ohne Zweifel als eine Proteinsubstanz, doch können wir sie, ihres abweichenden Verhaltens zu Wasser und Salpetersäure wegen, nicht für Albumin oder Casein halten, wenigstens so lange nicht, als bis es etwa gelungen ist, Albumin oder Casein künstlich in diese eigenthümliche Modification überzuführen.

§. 20.

Harnzucker, Krümelzucker.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:

		Wasserfrei	Krystallisirt
Wasserfrei:	Kohlenstoff	40,00	36,36
	Wasserstoff	6,66	7,07
	Sauerstoff	53,34	56,57
		100,00	100,00
Formel:		$C^{12} H^{12} O^{12}$	$C^{12} H^{12} O^{12} + 2$ acq.



A. *Vorkommnen.* Der Krümelzucker, der mit dem Harnzucker ganz identisch ist, findet sich bekanntlich im Pflanzenreich sehr verbreitet. Aber auch im Thierreich kommt derselbe theils normal, theils bei Krankheiten in verschiedenen Flüssigkeiten vor. So findet er sich immer in dem Inhalt des Dünndarms und Chylus nach dem Genusse zucker- oder amylumhaltiger Nahrung; im Hühnerei — im bebrüteten wie im unbebrüteten, im Dotter wie im Eiweiss — ferner in der Ammios- und Allantoïsflüssigkeit von Rindern, Schafen und Schweinen und in der Leber. Auch im Blute, namentlich in dem der Lebervene ist derselbe constant von mehreren Chemikern und Physiologen gefunden, dagegen enthält das Pfortaderblut nach *Lehmann's* neuesten Arbeiten keinen Zucker, so dass die Bildung des Zuckers wohl in dem Leberparenchym vor sich gehen muss. Da es nicht zu bezweifeln ist, dass in dem normalen Thierorganismus Zucker gebildet wird, dieser aber in den Ausscheidungsstoffen normal nicht als solcher enthalten ist, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dass er auch im Organismus nach und nach eine weitere Umsetzung erleidet, sicherlich mehrere Zwischenglieder durchläuft (Chemisches Verhalten 8), die freilich noch nicht genügend bekannt sind, und endlich zuletzt vollkommen oxydirt als Kohlensäure und Wasser wieder ausgeschieden wird. — (Ueber die Möglichkeit einer Bildung von Zucker aus Proteinkörpern im Organismus vergleiche „Albumin" Chemisches Verhalten 16.)

Im ganz gesunden Zustande geht der Zucker wohl nicht in den Harn über, wenigstens sprechen mehrere Versuche von *Lehmann* dafür; in anderen Krankheiten, ausser Diabetes, findet er sich ebenfalls wohl nur höchst selten, tritt aber bei dieser auch immer vermehrt im Blute auf. Nach Reizung oder Verletzung der medulla oblongata ist mehrfach ein zuckerhaltiger Harn beobachtet.

B. *Microscopisches Verhalten.* Der Harnzucker krystallisirt meist in verworrenen Massen, die als warzenförmige Conglomerate erscheinen, und aus blumenkohlartig gruppirten Blättchen bestehen. Diese Blättchen haben einen rhombischen Habitus. Erfolgt die Ausscheidung aus seiner Lösung schnell, so zeigt er sich, auch unter dem Microscop gesehen, nicht in Blättchen, sondern in unregelmässigen, gestreiften, rundlichen Massen.

C. *Chemisches Verhalten.* Der reine Krümelzucker ist weiss, geruchlos, schmeckt lange nicht so süss wie Rohrzucker und ist auch in Wasser weniger löslich wie dieser. Die Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben und lenkt das polarisirte Licht nach rechts ab. In Alkohol ist er ziemlich leicht, in Aether gar nicht

löslich. Setzt man den krystallisirten Krümelzucker längere Zeit einer Temperatur von 100° aus, so verliert er sein Krystallwasser. (2 Aeq.) — Der Rohrzucker zeigt zum polarisirten Licht ein gleiches Verhalten; seine wässerige Lösung hat ein Drehungsvermögen nach rechts und stimmt er hierin mit dem krystallisirten Krümelzucker bis auf die Stärke der Ablenkung überein. Erwärmen wir jedoch die wässerige Lösung des Rohrzuckers längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so geht der Zucker in die Modification des Fruchtzuckers über, deren Lösung ein Drehungsvermögen nach links hat. Ich habe dieses eigenthümliche Verhalten angeführt, weil man diese Eigenschaft des Zuckers zur quantitativen Bestimmung benutzt hat, indem man aus der mehr oder weniger starken Ablenkung gleich grosser Volumina Zuckerlösung, auf den Gehalt derselben schliesst. Es versteht sich von selbst, dass die Grade der Ablenkung vorher durch Lösungen von genau bekanntem Gehalt bestimmt sein müssen.

2. Erhitzt man den Krümelzucker auf 140°, so verwandelt er sich in Caramel. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt er saure Destillationsproducte und hinterlässt eine voluminöse glänzende, schwer verbrennliche Kohle.

3. In Berührung mit stickstoffhaltigen Körpern, besonders Casein, geht er in die Milchsäure- und später Buttersäuregährung über Im Harn geht er schon bei mittlerer Temperatur, schneller bei 25 bis 40°, in eine Säure über, die nach Umständen Essigsäure oder Buttersäure und auch wohl Milchsäure sein kann.

4. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert der Fruchtzucker Oxalsäure und Zuckersäure.

5. Mit mehreren Basen geht der Krümelzucker eigenthümliche Verbindungen ein, sogenannte Saccharate.

a. *Krümelzuckerkali.* $2\,KaO + C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$. Lässt sich leicht erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Zucker mit einer Lösung von Aetzkali in Alkohol vermischt. Die Verbindung schlägt sich sogleich in weissen Flocken nieder, die an der Luft zusammenkleben, zerfliessen und Kohlensäure anziehen.

b. *Krümelzuckerkalk.* Behandelt man eine Zuckerlösung mit überschüssigem Aetzkalk, filtrirt die Lösung und versetzt das Filtrat mit Alkohol, so scheidet sich diese Verbindung als eine weisse Masse aus.

c. *Krümelzucker mit Kochsalz.* Vermischt man eine Lösung von Krümelzucker mit einer Lösung von Kochsalz und überlässt das Gemisch an der Luft der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt die Verbindung in grossen farblosen, vierseitigen Doppelpyramiden.

Diese Krystalle sind hart, leicht pulverisirbar, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Sie enthalten 13,3% Chlornatrium.

6. Erwärmt man eine Lösung von Krümelzucker mit Kali- oder Natronlauge, so färbt sich dieselbe schön braunroth, setzt man darauf Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein stechend süsslicher Geruch, der zum Theil an Caramel, zum Theil an Ameisensäure erinnert.

7. Verdampft man einige Tropfen einer Krümelzuckerlösung im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure 6 Th. Wasser) und lässt wieder eintrocknen, so nimmt der Fleck jetzt eine intensiv schwarze Farbe an.

8. Versetzt man eine Zuckerlösung mit etwas Aetzkali und mit einigen Tropfen einer schwefelsauren Kupferoxydlösung, so bildet sich entweder kein Niederschlag, oder ein entstandener löst sich zu einer schön blauen Flüssigkeit wieder auf. Erwärmt man dies Gemisch, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst orangengelb, trübt sich bald, und endlich scheidet sich ein schön rother Niederschlag von Kupferoxydul aus. Das Kupferoxydsalz wird also durch die alkalische Zuckerlösung reducirt und der abgeschiedene Sauerstoff wirkt oxydirend auf den Zucker ein. *Bödeker* und *Struckmann* haben diese Oxydation des Zuckers (Milchzuckers) in neuester Zeit genauer untersucht und sind zu folgendem Resultat gekommen:

1. Geht die Oxydation des Zuckers bei einem Ueberschuss von Kupfervitriol vor sich, so entsteht eine neue Säure, die Galactinsäure (C_{14} H_5 O_9) und Wasser.

   $7\ (C_{12}\ H_{12}\ O_{12}) + 24\ HO = 6\ (C_{14}\ H_5\ O_9) + 54\ HO.$

2. Fehlt es bei dieser Zersetzung des Zuckers an Kupferoxyd, so bleibt die Oxydation auf einer niederen Stufe stehen; es bildet sich Pectolactinsäure (C_{16} H_8 O_{12}) und Wasser.

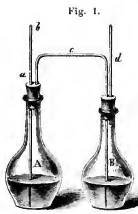
   $4\ (C_{12}\ H_{12}\ O_{12}) + 12\ O = 3\ (C_{16}\ H_8\ O_{12}) + 24\ HO.$

Die Pectolactinsäure lässt sich durch ferneres Behandeln mit Kupferoxyd, wobei sich abermals Kupferoxydul ausscheidet, gänzlich in Galactinsäure überführen.

Interessant ist, dass bei diesen Oxydationen der Sauerstoff sich allein auf den Wasserstoff des Zuckers wirft, so dass nur ein kohlenstoffhaltiges Product, die genannten Säuren, entsteht. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Zucker im Organismus, bevor er in Kohlensäure und Wasser zerfällt, ähnliche oder dieselben Zwischenglieder durchläuft.

9. Bringt man Zuckerlösung in einem kleinen Kolben mit etwas Hefe zusammen, so wird bald eine Gährung, besonders in einer mittleren Temperatur von 12—25°, eintreten. Man kann den Verlauf sehr gut in folgendem Apparat beobachten.

Fig. 1.



A ist ein kleine Glaskolben, worin man die Zuckerlösung mit der Hefe zusammenbringt; durch die Gasleitungsröhre *c* steht derselbe mit einem Gläschen *B* in Verbindung, das zur Hälfte mit Kalk- oder Barytwasser angefüllt ist. Die Röhre *a* wird oben durch ein Wachskügelchen *b* verschlossen. Erwärmt man das Gemisch in *A* auf die angegebene Temperatur, so wird sich die Zuckerlösung nach kurzer Zeit trüben; sie beginnt bedeutend zu schäumen und es entwickeln sich sehr regelmässige Gasblasen. Diese sind Kohlensäure und werden beim Durchgang durch das Baryt- oder Kalkwasser dieses bald unter Ausscheidung von kohlensaurem Baryt oder Kalk trüben und fällen. Hört die Gasentwickelung endlich auf, so wird die Flüssigkeit in *A* klar, hat ihren süssen Geschmack verloren und dafür einen weinigen angenommen. Der Zucker ist zersetzt in Alkohol und Kohlensäure.

10. Tränkt man ein rein wollenes Gewebe (Merino) mit einer Lösung von Zinnchlorid (1 Th. Zinnchlorid, 2 Th. Wasser), und bringt auf das so präparirte und wieder getrocknete Zeug einen Tropfen einer Zuckerlösung, so wird sich diese Stelle beim Erwärmen auf 100° intensiv schwarz färben. Diese Reaction ist bei reinen Zuckerlösungen sehr empfindlich, kann jedoch leicht zu Täuschungen Veranlassung geben, da auch andere Körper aus der Klasse der Kohlenhydrate diese Verwandlung in eine schwarze glänzende Masse, bei gleicher Behandlung, wie Zucker, erleiden.

11. Vermischt man diabetischen Harn mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali, die etwas freie Schwefelsäure enthält, so entsteht beim Erhitzen eine characteristische blaugrüne Färbung. *(Krause.)*

12. Um Harn auf einen Zuckergehalt zu prüfen schüttet man ihn nach *Böttcher* in ein Reagensglas, fügt dazu ein gleiches Volumen einer Lösung von kohlensaurem Natron (3 Th. Wasser, 1 Th. krystallisirtes Na O, CO_2), sodann eine Messerspitze voll basisch salpetersaures Wismuthoxyd, und erhitzt das Ganze zum Sieden. Die geringste eintretende Schwärzung oder Graufärbung des schneeweissen Wismuthsalzes zeigt die Gegenwart des Harnzuckers auf das Bestimmteste an, da nach *Böttcher* kein anderer Harnbestandtheil reducirend auf jenes Wismuthsalz wirkt. Auch zur Unterscheidung von Rohr- und Traubenzucker kann die Reaction dienen, da ersterer ebenfalls keine Reduction bewirkt.

D. *Erkennung.* Der sicherste Beweis für die Gegenwart des Zuckers im Harn ist immer seine Darstellung in reiner Form. Man kann dazu folgende Wege einschlagen:

I. Man verdampft eine Portion Harn im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz und lässt den Rückstand stehen, wo nach längerer Zeit der Zucker in warzigen gelblichen Massen herauskrystallisiren wird. Man befreit ihn durch Behandlung mit absolutem Alkohol vom Harnstoff und den extractiven Materien, zieht darauf aus dem Rückstand den Zucker durch kochenden Weingeist aus und lässt diese Lösung verdunsten. Der Zucker wird ziemlich rein zurückbleiben und lässt sich vom anhängenden Alkohol durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser leicht befreien.

II. *Methode von Lehmann.* Man bereitet sich zuerst durch Abdampfen des Harns und Extrahiren mit Alkohol eine weingeistige Lösung. Diese verdampft man bis zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und sättigt diese Lösung mit Kochsalz. Nach dem Verdunsten wird die Chlornatriumverbindung des Zuckers krystallisiren, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren in wasserhellen Krystallen erhält. Diese löst man in Wasser und fällt vorsichtig mit schwefelsaurem Silberoxyd. Der Niederschlag von Chlorsilber wird abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet; durch Extraction mit Alkohol erhält man den Zucker chemisch rein.

Abgesehen davon, dass diese Darstellungen nur gelingen, sobald der Harn einigermassen erhebliche Mengen von Zucker enthält, so kommen doch auch Fälle vor, in denen der Zucker vollkommen unkrystallisirbar ist und sich durch seine Eigenschaft, das polarisirte Licht nach links zu drehen, deutlich von dem Krümelzucker unterscheidet. In solchen Fällen bleibt der Harnrückstand immer syrupartig und zeigt keine Spur von Krystallisation. — Zur Erkennung des Zuckers bedienen wir uns also hauptsächlich folgender Reactionen:

1. Man fülle eineProberöhre halb mit Harn und versetze denselben mit kaustischer Natronlauge. Wird sich hierdurch ein erheblicher Niederschlag abscheiden, so filtrirt man denselben ab und fügt dem Filtrat so lange eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu, als sich der zuerst entstandene Niederschlag noch wieder löst; zu grosse Mengen sind zu vermeiden, besonders wenn man nur geringe Zuckermengen vermuthet. Bei Gegenwart von Zucker wird sich aus dieser Mischung schon nach einigem Stehen ein rother Niederschlag absetzen, augenblicklich jedoch, sobald man die Flüssigkeit bis zum Kochen erwärmt. Langes Kochen ist zu vermeiden, da auch andere Stoffe, besonders eiweissartige, aus einer alkalischen Kupferlösung, aber erst bei sehr langem

Kochen, etwas Oxydul ausscheiden. Ein Albumingehalt ertheilt der Flüssigkeit beim Kochen eine violette, fast schwarze Farbe (Bildung von Schwefelkupfer), daher ich es immer vorziehe, einen Harn, der Albumin enthält, zuvor durch Aufkochen und Filtriren davon zu befreien.

Ist der Harn sehr arm an Zucker, so bereitet man sich durch Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol ein weingeistiges Extract, löst dieses in Wasser und macht damit die oben beschriebene Reaction. Fällt auch hier die Reaction noch nicht entscheidend aus, so fälle man den Zucker aus der alkoholischen Lösung durch eine gleichfalls alkoholische Lösung von Aetzkali; das gefällte Kalisaccharat gibt in Wasser gelöst jetzt mit Kupfervitriol die schönste Reaction. Es ist dieser Umweg nothwendig, da es wohl denkbar ist, dass auch in dem alkoholischen Extract Stoffe enthalten sein können, die ohne der Zuckergruppe anzugehören, eine Ausscheidung von Kupferoxydul bewirken können. Ist viel Zucker zugegen, so scheidet sich auf Kalizusatz die Verbindung sogleich in Form eines voluminösen, beim Stehen zusammenklebenden Niederschlags aus, ist dagegen die Menge des Zuckers nur gering, so fängt die Flüssigkeit erst an zu opalesciren, trübt sich allmählich und das Kalisaccharat senkt sich als firnissähnliche Masse zu Boden. Die geringsten Spuren geben noch die schärfste Reaction wie sie nur ganz reiner Zucker zu geben pflegt. Nach *Lehmann* führt diese Methode auch da noch zum Ziel, wo alle anderen uns im Stich lassen, so z. B. bei Gegenwart kleiner Mengen von Zucker im nicht diabetischen Harn. Im alkoholischen Extract des letzteren soll nämlich ein sogenannter Extractivstoff enthalten sein, welcher bei Anwesenheit nur kleiner Mengen von Zucker die Kupferreduction gänzlich hindert, bei Gegenwart etwas grösserer Mengen aber einen schmutzig bläulich-grünen Niederschlag bedingt, so dass mit Sicherheit auf Abwesenheit oder Gegenwart des Zuckers nicht geschlossen werden kann. *Lehmann* giebt ferner an, dass bei entschieden ausgesprochener Diabetes mellitus dieser Extractivstoff gänzlich fehle. Auf dem beschriebenen Wege liess sich noch $\frac{1}{100,000}$ Zucker, der normalen Harn zugesetzt war, entdecken.

Wendet man endlich bei Spuren von Zucker den ursprünglichen Harn direct an, so soll die Reaction oft dadurch verdeckt werden, dass das bei Einwirkung von Kali auf den Harnstoff sich bildende Ammoniak, etwa sich ausscheidendes Kupferoxydul wieder auflöst. *(Archiv d. Pharm. B. 62. S. 294.)* Bei selbst noch sehr geringen Mengen ist dies jedoch nicht der Fall.

2. Eine zweite Probe Harn prüft man nach *Böttcher* durch Kochen mit Sodalösung und salpetersaurem Wismuthoxyd.

3. Eine andere Portion Harn fülle man in ein ziemlich langes, aber enges Proberöhrchen, setze etwas Aetzkalilauge zu und erhitze nun den oberen Theil der Flüssigkeitssäule zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker wird sich dieser Theil braunroth färben, während der untere seine ursprüngliche Farbe behält. Es lassen sich so die geringsten Farbenveränderungen noch sehr deutlich wahrnehmen. Die Reaction ist als bestätigender Versuch sehr zu empfehlen.

4. Endlich kann man auch noch eine Portion nach der in 9 beschriebenen Methode in Gährung versetzen, indem man ihn mit Hefe in einem Kölbchen bei angemessener Temperatur zusammenbringt. Dieser Versuch dauert lange und kann unter Umständen zu Täuschungen Veranlassung geben, da auch normaler Harn mit Hefe in Berührung nach einiger Zeit Kohlensäure entwickelt. *(Jacquemert, Annales de Chim. et Phys. trois. Sér. 1843, p. 149—151).*

§. 21.

Inosit.

Zusammensetzung in 100 Theile:	Kohlenstoff	40,00
	Wasserstoff	6,66
	Sauerstoff	53,34
		100,00

Formel: $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

Krystallisirt: $C_{12}\ H_{12}\ O_{12} + 4\ HO$.

A. *Vorkommen.* Der Inosit wurde bis vor kurzer Zeit nur im Muskelfleisch gefunden, allein *Cloetta* fand dieses merkwürdige Kohlenhydrat in neuester Zeit auch in den Lungen (neben Harnsäure, Taurin und Leucin), sehr reichlich in den Nieren (neben Cystin und Hypoxanthin), in der Milz neben Harnsäure, Hypoxanthin und Leucin), in der Leber (neben Harnsäure). In einem Falle von Morbus Brightii konnte *Cloetta* auch mit aller Sicherheit den Inosit im Harn nachweisen, dagegen war er im normalen Harn nicht zu finden. — Nach *Vohl* soll der Inosit mit dem von ihm in unreifen Bohnen (Phaseolus) entdeckten Phaseomannit identisch sein.

B. *Microscopisches Verhalten.* Der Inosit bildet meistens blumenkohlartig gruppirte Krystalle, die aber auch zuweilen einzeln anschiessen und dann 3—4 Linien lang werden. Die Krystalle gehören dem klinorhombischen System an *(Funke, Taf. VI. Fig. 6).*

C. *Chemisches Verhalten.* Der Inosit verliert sein Krystallwasser an der Luft und schmilzt bei 210°. Der Geschmack ist deutlich süss; in Wasser ist er leicht, in Aether und Alkohol nicht löslich.

1. Der geschmolzene Inosit erstarrt beim raschen Erkalten zu spiessigen Krystallen, beim langsamen dagegen wird er zu einer hornartigen Masse.

2. Mit Hefe liefert der Inosit keinen Weingeist, dagegen mit faulendem Käse: Milch- und Buttersäure.

3. Durch Kalilauge wird er beim Kochen nicht verändert.

4. Wird eine Inositlösung mit Salpetersäure auf Platin bis fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand darauf mit etwas Ammon und Chlorcalciumlösung befeuchtet und wieder mit Vorsicht zur Trockne abgeraucht, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, die selbst noch bei $\frac{1}{50}$ Gran Inosit sichtbar ist. — Diese Reaction geben die echten Zuckerarten nicht.

5. Durch Abdampfen mit Salzsäure, so wie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Inosit nicht verändert. Salpetersäure bildet aus Inosit keine Oxalsäure.

6. Erhitzt man Inosit mit einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in Kalilauge, so erfolgt keine Reduction wie beim Fruchtzucker, sondern es entsteht eine grüne Lösung aus der sich nach einiger Zeit ein lockerer grünlicher Niederschlag absetzt, während die obere Flüssigkeit wieder blau wird. Filtrirt man diese ab und kocht sie wieder auf, so bemerkt man denselben Farbenwechsel. (*Cloetta.*)

7. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt eine Inositlösung nicht, auf Zusatz von Bleiessig dagegen entsteht eine durchsichtige Gallerte, die in wenigen Augenblicken weiss wird und ganz das Ansehen von Kleister bekommt. (Treffliches Mittel zur Abscheidung des Inosits aus thierischen Flüssigkeiten.)

D. *Erkennung. Clötta* fand den Inosit einmal im Harn von Morbus Brightii auf folgende Weise: Der Harn wird mit concentrirtem Barytwasser vollständig ausgefällt und zum stark alkalischen Filtrat eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd gegeben. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach einiger Ruhe zuerst noch etwas Harnsäure aus; man filtrirt die Flüssigkeit davon ab und concentrirt sie so weit, bis sie mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt bleibend getrübt wird. Man erwärmt bis zum Verschwinden der Trübung und lässt 1—2 Tage stehen. Die erhaltene krystallinische Masse wird durch Umkrystallisiren gereinigt und damit die Reaction mit Salpetersäure, Ammon und Chlorcalcium, so wie mit weinsaurem Kupferoxyd angestellt. Die übrigen dienen, wenn reichlich Material da ist, als bestätigende Versuche.

§. 22.

Gallenstoffe.

Es möge hier am Platze sein, zuvor einige Worte über die Galle selbst, ihren physicalischen Character, sowie ihre chemische Zusammensetzung vorauszuschicken. Was zuerst die Farbe der Galle betrifft, so finden wir hier, besonders beim Menschen, die grössten Verschiedenheiten: vom Blassgelben bis zum Schwarzen durchläuft sie alle Nüancen. Ebenso variabel ist auch ihre Consistenz; in den meisten Fällen erscheint sie als fadenziehendes Liquidum, das beim Umschütteln dem Seifenwasser ähnlich schäumt; zuweilen ist sie theerartig, in anderen Fällen wieder ganz dünnflüssig. Es geht hieraus hervor, dass auch das spec. Gewicht der Galle nicht constant sein kann, dagegen ist ihr Geschmack immer intensiv und anhaltend bitter. Lassen wir Galle längere Zeit an der Luft stehen, so geht sie in eine ähnliche Gährung wie der Harn über. Ihre physicalischen Eigenschaften werden hierdurch sehr modificirt; sie wird missfarbig, bildet an der Oberfläche ein infusorielles Häutchen, nimmt einen ekelhaft stinkenden Geruch und stark alkalische Reaction an. Untersuchen wir sie in diesem Stadium unter dem Microscop, so finden sich, ebenso wie beim Harn, die schönen Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Was ihre chemische Zusammensetzung betrifft, so enthält die Galle ausser einer Menge unorganischer Körper, als Natron, Kali, Kalk, Magnesia, Eisen, meistens gebunden an Chlor und Phosphorsäure (schwefelsaures Alkali findet sich in frischer normaler Galle nicht), besonders zwei organische Natronsalze, das taurocholsaure und glycocholsaure Natron. Diese beiden Salze sind die eigentlich wesentlichen Gallenbestandtheile. Ausserdem ist sie reich an Farbstoffen und Fett; unter letzterem ist besonders das Cholestearin zu bemerken, während die Farbstoffe, ähnlich denen des Harns, in verschiedenen Modificationen vorkommen. — Von diesen Bestandtheilen liefern die Taurochol- und Glycocholsäure eigenthümliche Spaltungs- und Zersetzungsproducte, von denen besonders die Cholsäure, Choloidinsäure, das Glycocoll und Taurin zu bemerken sind. Obgleich nun die oben genannten Säuren schon zuweilen im Körper diese Zersetzungen erleiden sollen, so sind die letztgenannten Producte doch bis jetzt noch nicht isolirt im Harn aufgefunden, dagegen enthält derselbe, besonders bei Leberleiden, zuweilen die Glycochol- und Taurocholsäure nebst den verschiedenen Modificationen des Farbstoffs.

§. 23.

1. Gallenfarbstoff.

Zusammensetzung unbekannt.

A. *Vorkommen.* Der Gallenfarbstoff findet sich, wie schon angegeben, in der Galle in verschiedenen Modificationen; wir treffen ihn ferner in den Darmcontentis, so wie auch in den Excrementen an. Pathologisch, besonders in den höheren Graden der Gelbsucht, erscheint er in fast allen Flüssigkeiten des Körpers, ja geht sogar in die Gewebe über.

B. *Chemisches Verhalten.* In chemischer Hinsicht ist uns der Gallenfarbstoff noch ein sehr wenig bekannter Körper. Der Schwierigkeit, ihn rein darzustellen, so wie seiner äusserst leichten Zersetzbarkeit, ist es sicherlich zuzuschreiben, dass die mit ihm von verschiedenen Chemikern angestellten Elementaranalysen nicht übereinstimmend ausgefallen sind. Er enthält Kohlenstoff und Stickstoff, scheint jedoch durch Einfluss von Licht, Säuren und Alkalien höher oxydirt zu werden, worin die verschiedenen Modificationen, in denen er uns entgegentritt, ihren Grund haben mögen. Unter diesen sind besonders zu merken:

a. *Cholepyrrhin (Gallenbraun.)* Dieses ist jedenfalls die Form, in welcher uns die Gallenpigmente am häufigsten entgegentreten, und deren Urstoff es auch zu sein scheint. Das Cholepyrrhin bildet ein rothbraunes amorphes Pulver ohne Geschmack und Geruch, in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter löslich. In Alkalien ist es leicht löslich, und diese Lösungen nehmen an der Luft eine grünlichbraune Farbe an. Durch Salzsäure wird es aus der Kalilösung grün gefällt und scheint nun in die grüne Modification der Gallenpigmente übergegangen zu sein. Durch Berührung mit dem Sauerstoff der Luft, so wie durch Behandlung mit Säuren, geht der in frischer Galle enthaltene Farbstoff immer in die grüne Modification über. — Besonders wichtig ist das Verhalten des Cholepyrrhins zu Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält.

Versetzt man eine Lösung des Gallenbrauns mit rother rauchender Salpetersäure tropfenweise und ohne umzuschütteln, so bildet sich im unteren Theile der Flüssigkeit eine Zone, die durch Grün, Blau und Violett ins Rothe übergeht, dann aber schmutzig gelb wird; dabei ist jedoch der Farbstoff vollkommen verändert.

Chlor im Ueberschuss bleicht das Gallenbraun unter Abscheidung weisser Flocken; in geringer Menge und bei kurzer Einwirkung ruft es aber ähnliche Farbeuerscheinungen hervor wie Salpetersäure.



b. *Biliverdin (Gallengrün)* ist die Modification, in welche das Cholepyrrhin oft übergeht und übergeführt werden kann. Es stellt eine geruch- und geschmacklose, dunkelgrüne amorphe Substanz dar, die in Wasser nicht, in Alkohol wenig und in Aether mit rother Farbe löslich ist. Salz- und Schwefelsäure lösen es mit grüner, Alkalien und Essigsäure dagegen mit gelbrother Farbe auf.

Fällt man eine Auflösung des Biliverdins mit Bleiessig und extrahirt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so ist dieser nach dem Filtriren grün tingirt.

Versetzt man eine Gallengrün enthaltende Flüssigkeit mit auflöslichem Albumin und dann mit Salpetersäure bis zur Coagulation, so ist der entstandene Niederschlag blaugrün.

Enthält ein Harn Cholepyrrhin, so lässt sich dieses durch Salpetersäure noch nach Verlauf mehrerer Tage nachweisen, sobald man den Zutritt der Luft wohl abhält; erwärmt man den Harn jedoch in einer offenen Schale, so ist das Gallenbraun vollkommen in Biliverdin übergegangen, und lässt sich nun durch Salpetersäure nicht mehr erkennen, da letzteres die angeführte Reaction nicht giebt.

Eine dritte Modification des Gallenfarbstoffs wird von Berzelius Bilifulvin (gelbbraun) genannt. Dieser Körper ist in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht löslich und bleibt nach der Verdunstung der Lösung in Gestalt einer tief rothgelben, durchscheinenden, harten Masse zurück. Berzelius betrachtet diesen Farbstoff als ein saures Salz, welches Natron und Kalk mit einer Säure (Bilifulvinsäure) verbunden enthält. Die Säure lässt sich aus der Lösung des Farbstoffs durch Salpetersäure als lockerer, blassgelber, leichter Niederschlag fällen.

C. *Erkennung.* Ein Harn, der Gallenpigmente enthält, gleichgültig ob Cholepyrrhin oder Biliverdin, ist immer stark tingirt, gesättigt braun, rothgelb, grünbraun, dunkel- bis grasgrün. Beim Umschütteln schäumt er stark und färbt ein eingetauchtes Stück Filtrirpapier gelb oder grünlich. — Bei der Untersuchung müssen wir immer auf beide Modificationen Rücksicht nehmen.

a. *Prüfung auf Cholepyrrhin.* Man fülle eine Portion Harn in ein unten spitz zulaufendes Reagensgläschen und lasse nun, unter Vermeidung einer jeden Erschütterung, salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure zutreten und zwar in der Art, dass man die einzelnen Tropfen am Rande des Gläschens heruntergleiten lässt. Ist Cholepyrrhin zugegen, so wird sich in der Spitze des Glases, besonders an den Berührungsflächen der beiden Flüssigkeiten, eine Zone bilden, die durch Grün, Blau, Violett und Roth endlich in Gelb übergeht. Dieses Farbenspiel wird sich nach und nach durch

die ganze Flüssigkeit verbreiten. Die zu gleicher Zeit erscheinende Gasentwickelung rührt vom zersetzten Harnstoff her, der bekanntlich durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff zerlegt wird. — Bleibt bei Spuren von Farbstoff die Reaction mit Salpetersäure allein aus, so wird sie noch deutlich eintreten, wenn man statt dieser ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure anwendet, oder nach *Brücke* noch sicherer, wenn man den Harn nur mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so dass derselbe eine grüne Farbe annimmt und darauf an der inneren Wand des Glases 20—30 Tropfen concentrirte Schwefelsäure in die Flüssigkeit hinablaufen lässt, welche darin, ohne sich mit derselben zu mischen, zu Boden sinkt. Ist nun Cholepyrrhin in dem Harn enthalten, so werden sich an der Grenze des Harns und der Schwefelsäure verschieden gefärbte Zonen bilden. Die tiefste ist gelb und geht allmählich nach oben zu in eine rothe, dann violette, blaue und endlich grüne Schicht über. Dieses Farbenspiel hat darin seinen Grund, dass je mehr Schwefelsäure in der Flüssigkeitsschicht ist, um so energischer die Salpetersäure auf den Gallenfarbstoff wirken kann. — Hat dieser Versuch die Gegenwart des Cholepyrrhins nicht nachgewiesen, so prüfe man zweitens auf Gallengrün.

b. *Prüfung auf Biliverdin.* Man fälle eine Portion Harn mit Bleiessig, sammle den mehr oder weniger gefärbten Niederschlag auf einem Filter, wasche aus und trockne denselben. Getrennt vom Filter übergiesst man ihn mit Alkohol, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat (die Säuremenge richtet sich nach der Grösse des Niederschlages), und lässt unter Umschütteln einige Zeit stehen. Hat der Alkohol nach dem Filtriren sich grün tingirt, so kann man auf die Anwesenheit des Biliverdins schliessen.

2. Eine andere Portion Harn versetzt man mit Albumin und fügt nun Salpetersäure bis zur Coagulation hinzu. Bei Gegenwart von Biliverdin wird der Niederschlag eine blaugrüne Farbe haben.

3. Enthält der Harn schon Albumin, so schlägt *Heller* folgende Methode vor: In ein Becherglas gebe man einige Gramm Salzsäure und schütte von dem fraglichen Harn tropfenweise so lange zu, bis das Albumin zu coaguliren beginnt, sodann setze man unter Umrühren Salpetersäure zu; war Gallenfarbstoff zugegen, so wird eine deutlich grüne Farbe hervortreten.

§. 24.

2. Gallensäure.

Der Ausgangspunkt aller in der Galle vorkommenden Säuren ist die stickstofffreie Cholsäure (C_{48} H_{39} O_9 + HO). In ihrem reinen



Zustande krystallisirt sie in farblosen, glänzenden Tetraëdern, seltener in Quadratoctaëdern. In Wasser ist sie schwer löslich, leicht jedoch in Alkohol, und auch von 27 Theilen Aether wird sie aufgenommen. Während sie aus alkoholischer Lösung in Tetraëdern krystallisirt, schiesst sie aus aetherischer in rhombischen Tafeln an. *(Funke, Taf. V. Fig. 2.)* Die Lösungen röthen Lacmus stark.

Erhitzt man die krystallisirte Cholsäure über 195°, so verliert sie unter Abgabe von 1 Aeq. Wasser ihre krystallinische Beschaffenheit und geht in einen harzähnlichen Körper, Choloidinsäure (C_{48} H_{39} O_9) über. Dieselbe Zersetzung erleidet sie durch längeres Kochen mit Salzsäure.

Dies Zersetzungsproduct der Cholsäure, die Choloidinsäure, stellt rein eine vollkommen amorphe, weisse, harzige Masse dar, die in Wasser nicht, in Aether wenig, aber leicht in Alkohol löslich ist. Beim Erwärmen auf 150° schmilzt die Choloidinsäure, geht aber bei 295° unter Abgabe von 3 Atomen Wasser in einen andern Körper, das Dyslysin (C_{46} H_{36} O_6) über.

In der normalen frischen, unzersetzten Galle finden sich jedoch diese beiden Säuren nicht isolirt, sondern die Cholsäure ist darin immer verbunden mit stickstoffhaltigen Körpern, mit dem Taurin und Glycocoll. Wir können die Taurochol- und Glycocholsäure als Paarungen der Cholsäure mit den ebengenannten Körpern betrachten.

1. *Taurocholsäure.* (C_{52} H_{45} NO_{14} S_2) Diese in der Galle, an Natron gebunden, vorkommende Säure ist bis jetzt noch nicht krystallisirt dargestellt. In ihrem nicht ganz reinen Zustande bildet sie ein weisses amorphes, stark hygroscopisches, intensiv bitter schmeckendes Pulver, welches in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslich ist Behandelt man die Taurocholsäure längere Zeit in der Siedhitze mit Aetzkali, so zerfällt sie in Cholsäure, die sich mit dem Kali verbindet, während Taurin frei wird; nimmt man statt Kali Salzsäure, so erleidet sie dieselbe Spaltung, die Cholsäure wird jedoch nicht als solche abgeschieden, sondern durch die Einwirkung der heissen Salzsäure sogleich in die harzige Choloidinsäure verwandelt.

Das abgeschiedene Taurin (C_4 H_7 S_2 N O_6) krystallisirt in farblosen, regelmässigen sechsseitigen Prismen mit vier- und sechsseitiger Zuspitzung. *(Funke, Taf. III., Fig. 4.)* Dieser Körper ist stickstoffhaltig und zeichnet sich durch einen Schwefelgehalt von 25% aus. In Wasser ist das Taurin leicht löslich, schwerer in Alkohol, die Lösungen verhalten sich vollkommen indifferent gegen Pflanzenfarben. *Strecker* ist es gelungen durch einfaches Erhitzen

des isaethionsauren Ammon auf 220°, das Taurin künstlich darzustellen. Isaethionsaures Ammon $C_4 H_9 S_2 N O_8 - 2 HO = $ Taurin $C_4 H_7 S_2 N O_6$.

Cloetta fand das Taurin in neuester Zeit auch in den Nieren und namentlich in der Rindslunge. Fremy traf es in den Muskelfasern der Molusken, so des Tintenfisches und der Auster an. Man erhält das Taurin am leichtesten, wenn man frische Ochsengalle, die vom Schleim befreit ist, mit starker Salzsäure eindampft, wobei sich die Choloidinsäure abscheidet. Aus der stark concentrirten Flüssigkeit lässt man das Kochsalz herauskrystallisiren, dampft die Mutterlauge noch etwas weiter ab und fällt das Taurin durch Vermischen mit dem doppelten Volum starken Alkohols. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es rein in schönen grossen Krystallen.

2. *Glycocholsäure.* ($C_{52} H_{42} N O_{11} + HO$) Kommt ebenfalls, an Natron gebunden, in der normalen Galle vor. Die Glycocholsäure krystallisirt in äusserst feinen Nadeln *(Funke, Taf. IV, Fig. 6)*, wodurch sie sich wesentlich von der Taurocholsäure unterscheidet. In Wasser und Alkohol ist sie ziemlich leicht, in Aether dagegen wenig löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie nicht, sondern scheidet sich beim Verdunsten als harzähnliche Masse aus; vermischt man die Lösung jedoch mit Wasser, so setzt sie sich nach und nach beim Verdampfen in Krystallen ab. Durch Kochen mit Aetzkali, Barytwasser oder auch Salzsäure erleidet sie ähnliche Zersetzungen wie die Taurocholsäure, Cholsäure oder Choloidinsäure werden unter Abscheidung von Glycocoll frei.

Das Glycocoll ($C^4 H^5 N O^4$) (Glycin, Leimzucker) lässt sich aus Leim durch Behandlung mit Mineralsäuren künstlich darstellen, ausserdem aus der Hippursäure, die wir als eine mit Glycocoll gepaarte Benzoësäure kennen gelernt haben, durch Kochen mit Salzsäure. Das Glycin bildet farblose rhombische Prismen *(Funke, Taf. III, Fig. 5)*, die hart und luftbeständig sind und fast so süss wie Rohrzucker schmecken. Der Körper enthält Stickstoff, aber keinen Schwefel.

Das Glycocoll ist bis jetzt noch nicht im freien Zustande gefunden, allein da die Hippursäure normal im Harne vorkommt, da ferner Benzoësäure und manche andere Säuren bei ihrem Durchgang durch den Thierkörper Glycocoll aufnehmen und als gepaarte Glycocollsäuren (Hippursäure, Tolursäure, Salicylursäure) im Harn wieder erscheinen, da es endlich immer in der Galle gepaart sich findet, so muss es im Thierorganismus erzeugt werden und als wahrscheinlichste Quelle sind wohl die leimgebenden Gewebe anzusehen.



Sämmtliche Gallensäuren, die gepaarten sowohl, wie auch die Cholsäure und Choloidinsäure, zeigen ein eigenthümliches, wohl characterisirendes Verhalten zu Schwefelsäure und Zucker, welches den Farbstoffen sowohl, wie dem Taurin und Glycocoll abgeht. Versetzt man nämlich die wässerige Lösung irgend einer Gallensäure mit wenigen Tropfen einer Zuckerlösung und darauf mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig purpurviolett.

Erkennung. Von den Gallensäuren sind nur die Taurochol- und Glycocholsäure im Harn aufgefunden, die einzelnen Spaltungsproducte dieser jedoch bis jetzt noch nicht. Oft finden sich aber grosse Mengen von Gallenfarbstoff, ohne dass irgend eine Säure nachgewiesen werden kann; zur Erkennung der letzteren dient uns immer das angeführte Verhalten zu Schwefelsäure und Zucker.

Zu diesem Zwecke verdampft man eine Portion Harn im Wasserbade bis fast zur Trockne, und extrahirt den gebliebenen Rückstand mit Alkohol. Den alkoholischen Auszug lässt man wieder verdampfen, löst das gebliebene Extract in wenig Wasser und bringt die Lösung in ein kleines Proberöhrchen. Dieser Flüssigkeit setzt man 2—3 Tropfen Zuckerlösung (1 Th. Zucker auf 4 Th. Wasser) zu und darauf reine, namentlich von schwefeliger Säure freie, concentrirte Schwefelsäure. Hierbei ist zu beachten, dass die Temperatur nicht weit über 50° steigt. Bei Gegenwart von Gallensäuren wird sich die Flüssigkeit zuerst trüben, dann wird sie klar und zugleich gelb, bald darauf aber blass kirschroth, dunkel carminroth und endlich schön purpurviolett werden. Oft, besonders nach zu unvorsichtigem Zusatz der Schwefelsäure, wird die Reaction nicht sogleich erscheinen, sie tritt aber dann nach einigem Stehen sicher ein.

Ist der Harn frei von Albumin, so kann man auch mit dem ursprünglichen die Reaction machen, besser ist es jedoch immer, das alkoholische Extract anzuwenden. Ist aber Albumin zugegen, so muss es vollkommen zuvor entfernt werden, da dieses mit Zucker und Schwefelsäure eine ähnliche Färbung giebt wie Galle.

Endlich habe ich noch zu bemerken, dass ein Harn, der mit Salzsäure versetzt, das blaue Pigment abscheidet, mit Schwefelsäure allein schon eine ähnliche Färbung annimmt, wie gallehaltiger. Ist die hierbei entstehende Farbe auch nicht so schön purpurviolett, so kann sie doch leicht zu Irrungen führen. Durch Abdampfen wird jedoch der Farbstoff zersetzt, und verschwindet damit auch die obige Eigenschaft. Ich habe hier lange Gelegenheit gehabt, einen solchen Harn zu sehen.

Wohl in den seltensten Fällen wird das Material hinreichen, und es überhaupt von Interesse sein, die Frage zur Entscheidung zu bringen, welche der Gallensäuren im Harn vorhanden sind oder nicht. Es gehört diese Frage mehr ins Gebiet der Gallenanalysen, und begnüge ich mich damit, auf die von *Lehmann* beschriebene Methode *(Lehmann's physiolog. Chemie, Band 2, pag. 209)* zu verweisen.

Das Cholestearin (Gallenfett), obgleich ziemlich verbreitet im Organismus, ist bis jetzt im Harn noch nicht gefunden.

§. 25.

Milchsäure.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	40,000
	Wasserstoff	5,555
	Sauerstoff	44,445
	Wasser	10,000
		100,000

Formel: $C_{12}\ H_{10}\ O_{10} + 2\ HO$. Atomgewicht der wasserfreien Säure = 162.

A. *Vorkommen.* Die Milchsäure findet sich in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten, normal erscheint sie besonders im Muskelsaft, Magensaft und dem Darminhalt. Ausserdem kommt sie zuweilen im Blute, im Speichel, in saurer oder krankhaft veränderter Milch, in den Flüssigkeiten des Fleisches etc. vor. Im Harn scheint sie normal nicht vorzukommen, sie zeigt sich jedoch in allen Fällen, wo die Zufuhr milchsaurer Salze zum Blute sehr gross ist; besonders ist dies der Fall nach dem Genuss von Nahrungsmitteln, die zur Bildung von Milchsäure Veranlassung geben können. Es geht daraus hervor, dass ihr Auftreten im Harn sehr variabel ist, so dass man bei ein und demselben Individuum an einem Tage Milchsäure nachweisen kann am andern dagegen nicht.

Lehmann hat gefunden, dass auch bei vermehrter Ausscheidung von oxalsaurem Kalk sich immer Milchsäure im Harn findet. Bei der sauren Gährung wird sie aus einem unbekannten Stoffe, vielleicht Extractivstoffe gebildet, daher nur frischer Harn zur Prüfung auf Milchsäure benutzt werden darf.

Künstlich lässt sich die Milchsäure aus Alanin ($C^6\ H^7\ N\ O^4$) durch Behandlung mit salpetriger Säure darstellen.

$$2(C_6\ H_7\ N\ O_4) + 2NO_3 = C_{12}\ H_{12}\ O_{12} + 4N + 2HO$$



B. *Chemisches Verhalten.* Im reinen concentrirten Zustande stellt die Milchsäure eine farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit dar, die bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren gebracht ist und einen stark sauren Geschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich und zieht aus der Luft Wasser an. Bei 140° wird sie wasserfrei, zerfällt aber in höherer Temperatur in Lactid, Kohlensäure und andere Verbindungen. Das Lactid löst sich in Alkohol auf und krystallisirt aus dieser Lösung in rhomboidalen Tafeln. Durch Kochen mit Wasser oder Behandlung mit Kalkmilch geht es wieder in Milchsäure über, von der es sich in der Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von 1 Atom Wasser unterscheidet.

Characteristische Reactionen fehlen uns für die Milchsäure gänzlich, dagegen ist das microscopische Verhalten einiger ihrer Salze bezeichnend, und für die Erkennung derselben sehr wichtig.

1. *Milchsaurer Kalk.* Entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Milchsäure. Unter dem Microscop krystallisirt er büschelförmig in feinen Nadeln. Von diesen Büscheln sind immer zwei so mit ihren kurzen Stielen aneinander gelagert, dass sie in einander übergehenden Pinseln gleichen. *(Funke, Taf. II, Fig 1.)*

2. *Milchsaures Zinkoxyd.* Entsteht durch Kochen von reinem Zinkoxyd mit Milchsäure. Bei schneller Ausscheidung erscheinen die Krystalle unter dem Microscop in Form kugeliger Nadelgruppen, die leicht von ausserordentlicher Schönheit zu erhalten sind. Lassen wir jedoch einen Tropfen einer Auflösung von milchsaurem Zinkoxyd allmählich verdunsten, so erscheinen uns die ersten Krystalle als beiderseits abgestumpfte Keulen. Diese Krystalle wachsen nach und nach, die beiden Enden verjüngen sich, während die Mitte bauchig hervortritt. Dieser eigenthümliche bauchige, tonnen- oder auch keulenförmige Habitus ist für das milchsaure Zinkoxyd sehr bezeichnend und characteristisch. *Funke, Taf. II, Fig. 2.)*

3. *Milchsaures Kupferoxyd.* Durch Kochen von kohlensaurem Kupferoxyd mit Milchsäure, oder auch durch Zerlegung von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu erhalten. Das Salz krystallisirt in harten, schön bimmelblauen Wärzchen. Ist die Verbindung jedoch aus künstlich bereiteter Milchsäure dargestellt, so sind die blauen oder grünen Krystalle von tafelförmig prismatischer Form. *(Funke, Taf. II, Fig. 3.)*

C. *Erkennung.* Um die Milchsäure im Harn mit Bestimmtheit nachzuweisen, muss sie zunächst in reiner Form dargestellt werden. Aber auch selbst als solche zeigt sie keine ausgezeichneten Eigenschaften, so dass nur die Elementaranalyse, eine Atom-

gewichtsbestimmung und endlich das Studium ihrer Salze zur Sicherheit führt. In den seltensten Fällen kann das Material zur Anstellung der ersten beiden Versuche hinreichen, daher wir zur Erkennung der Milchsäure immer das leicht und characteristisch krystallisirende Zinksalz benutzen. Zu seiner Darstellung operirt man wie folgt: Der Harn, der nur im frischem Zustande benutzt werden darf, wird bis fast zur Trockne im Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure behandelt. Die hierdurch gebildeten oxalsauren Salze, sowie der oxalsaure Harnstoff bleiben ungelöst, dagegen befindet sich die Milchsäure neben Phosphor- und Salzsäure in Lösung. Digerirt man die erhaltene Lösung mit Bleioxyd, so wird in der Flüssigkeit nur milchsaures Bleioxyd aufgelöst bleiben, während Phosphorsäure und Salzsäure mit Bleioxyd verbunden zurückbleiben. Entfernt man aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff, so hat man eine Lösung von freier Milchsäure. Diese kocht man mit Zinkoxyd, filtrirt und lässt allmählich auf dem Objectgläschen krystallisiren. An dem tonnen- und keulenförmigen Habitus, besonders der im Wachsen begriffenen Krystalle, ist die Milchsäure leicht zu erkennen.

Scherer bedient sich zur Auffindung der Milchsäure überhaupt folgender Methode, die in jeder Beziehung Treffliches leistet: Das auf Milchsäure zu untersuchende Extract wird in Wasser gelöst, mit Barytwasser gefällt und filtrirt. Aus dem Filtrat entfernt man durch Destillation mit etwas Schwefelsäure etwa vorhandene flüchtige Säuren und lässt den Rückstand mit starkem Alkohol mehrere Tage stehen. Die saure Flüssigkeit destillirt man mit etwas Kalkmilch, filtrirt noch warm von dem überschüssigen Kalk und schwefelsaurem Kalk ab, leitet in das Filtrat einen Strom Kohlensäure, erhitzt noch einmal zum Kochen, filtrirt von dem gefällten kohlensauren Kalk ab, dampft die Flüssigkeit ein, erwärmt mit starkem Alkohol, filtrirt nöthigenfalls und stellt das neutrale Filtrat zum Absetzen des milchsauren Kalks mehrere Tage bei Seite. Ist so wenig Milchsäure zugegen, dass sich keine Krystalle ausscheiden, so dampft man zum Syrup ab, mischt starken Alkohol zu und lässt stehen, wobei sich meist ein dunkler Absatz, Extractivstoff mit Kalk, bildet. Die Flüssigkeit giesst man darauf in ein verschliessbares Gefäss ab und setzt nach und nach eine kleine Menge Aether zu. Selbst Spuren von milchsaurem Kalk, der sich unter dem Microscop leicht erkennen lässt, scheiden sich jetzt ab.

Sollte sich reichlich Material finden, so kann man auch folgenden von *Lehmann* angegebenen Weg zur Darstellung mehrer Salze

einschlagen (*Lehmann, physiolog. Chemie, Band I, pag. 99)*: Man sättigt die wie vorhin dargestellte Milchsäure mit Barytwasser, entfernt den Ueberschuss von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt, verdampft das Filtrat bis zur Syrupconsistenz, versetzt mit Alkohol, verdunstet wieder und lässt einige Zeit stehen. Den von etwa entstandenen fremden Krystallen abgegossenen Syrup löst man in Wasser und versetzt mit Gypslösung. Es bildet sich hierdurch milchsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt; letzteren filtrirt man ab und bringt das Filtrat zur Krystallisation, wo sich, neben Gypskrystallen, die beschriebenen Doppelbüschel des milchsauren Kalks leicht erkennen lassen.

Die ganze Menge des milchsauren Kalks löst man nun in starkem Alkohol und versetzt, ohne vorher zu filtriren, mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Das überschüssig zugesetzte Kupfersalz, sowie den gebildeten, in Alkohol ebenfalls unlöslichen, Gyps filtrirt man ab und lässt ein Theilchen der milchsauren Kupferlösung unter dem Microscop krystallisiren. Die übrige Flüssigkeit concentrirt man stark durch Einkochen und stellt ein Zinkstäbchen hinein; ist Milchsäure zugegen, so wird sich dieses bald mit weissen Krystallen von milchsaurem Zinkoxyd bedecken, die ebenfalls der microscopischen Untersuchung zu unterwerfen sind. Endlich kann man noch die Lösung des Zinksalzes mit Zinnchlorür fällen. Das erhaltene Zinnsalz bildet Drusen, die Gruppen ineinander geschobener dicker rhombischer Tafeln bilden. — In den wenigsten Fällen wird wie gesagt, hinlänglich Material vorhanden sein, um diesen complicirten Weg einschlagen zu können, daher man sich mit der zuerst beschriebenen Darstellung des milchsauren Kalks begnügt. Nichts desto weniger kann er zur Uebung dienen, um sich die verschiedenen Formen der milchsauren Salze einzuprägen, wobei man sich jedoch zu erinnern hat, das künstlich erhaltene Milchsäure andere Krystalle bildet, als die aus thierischen Flüssigkeiten abgeschiedene, daher man nur mit letzterer operiren darf.

§. 26.

Essigsäure.

Zusammensetzung:

In 100 Theilen	Kohlenstoff	40,00
	Wasserstoff	6,67
	Sauerstoff	53,33
		100,00

Formel: $C_4\ H_3\ O_3 + HO$.

A. *Vorkommen.* Die Essigsäure tritt im Harn auf, sobald derselbe nicht mehr frisch ist und bereits seinen Gährungsprozess begonnen hat. Ebenso bildet sie sich bei der Gährung des diabetischen Harns in Menge. Ausserdem wurde sie bereits in der Fleisch- und Milzflüssigkeit, im leukämischen Blute, im Magensaft bei perverser Verdauung und im Schweisse gefunden. Sie ist ein Zersetzungsproduct mancher thierischer Materien, so entsteht sie z. B. bei der Behandlung von Proteinstoffen, Leim etc. mit starken Oxydationsmitteln.

B. *Chemisches Verhalten.* Im concentrirten Zustand ist die Essigsäure eine farblose, stehend sauer riechende, ätzend scharf schmeckende Flüssigkeit, deren Siedepunkt 120° ist. Bei 5° krystallisirt sie, über 16° dagegen ist sie flüssig.

1. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eines essigsauren Salzes eine blutrothe Färbung von essigsaurem Eisenoxyd.

2. Salpetersaures Silberoxyd giebt in den neutralen Lösungen der essigsauren Salze einen krystallinisch weissen Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd, der sich in heissem Wasser ohne Reduction löst und beim Erkalten wieder heraus krystallisirt. Das Salz enthält 69,4% Silberoxyd.

3. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt nach einiger Zeit in verdünnten Lösungen essigsaurer Salze kleine Krystallflimmerchen von fettglänzendem Ansehen (essigsaures Quecksilberoxydul). Das Salz wird durch längeres Kochen seiner Lösung theilweise zersetzt.

4. Beim Erwärmen eines essigsauren Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure entwickelt sich der characteristische Geruch nach Essigaether; mit Schwefelsäure allein der stechende der Essigsäure.

C. *Erkennung.* Man neutralisirt den Harn (2—3 Litr.), wenn er nicht schon alkalisch reagirt mit Natronlauge und dampft auf freiem Feuer bis $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{6}$ ein. Den Rückstand destillirt man nach Zusatz von Weinstein- oder Phosphorsäure so lange, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Dieses sättigt man mit kohlensaurem Natron, verdampft zur Trockne und destillirt abermals mit Schwefelsäure. Das erhaltene saure Liquidum wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Krystallisation grbracht, wo essigsaures Natron in weissen säulen- und spiessförmigen Krystallen anschiessen wird. In der Mutterlauge kann noch Buttersäure enthalten sein.

Die Analyse des Silber- und Barytsalzes giebt den entscheidenden Beweis.

Krystallisirtes essigsaures Natron enthält 22,9% Natron, das Barytsalz 60% Baryt, das Silbersalz 69,4% Silberoxyd und 64,67% Silber.

§. 27.

Buttersäure.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	54,545
	Wasserstoff	7,955
	Sauerstoff	27,273
	Wasser	10,227
		100,000

Formel: $C_8\ H_7\ O_3 + HO$. Atomgewicht der wasserfreien Säure: 79. Sättigungscapacität: 10,126.

A. *Vorkommen.* Die Buttersäure findet sich fertig gebildet, verbunden mit Glycerinoxyd, in der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird und Ursache des üblen Geruches solcher Butter ist. Sie findet sich ferner in manchen thierischen Flüssigkeiten und Absonderungen, so im Schweisse, in den Secreten der äussern Geschlechtstheile, in der Fleischflüssigkeit und zuweilen auch im Magensaft. Nach Berzelius soll freie Buttersäure auch constant im Harn vorkommen, doch ist sie mit Bestimmtheit noch nicht darin nachgewiesen. Zuweilen jedoch, obgleich selten, findet sie sich sowohl im kranken, wie im gesunden Harn, so dass ihr Auftreten also nicht an eine bestimmte Krankheitsform gebunden zu sein scheint. *Lehmann* fand sie zuweilen im Harn schwangerer, aber auch bei nichtschwangeren Frauen, ebenso wie bei Männern ist er öfter auf Buttersäure gestossen.

Versetzt man diabetischen Harn mit gepulverter Kreide und überlässt das Gemisch bei einer Temperatur von 35—40° C. der Gährung, so bildet sich viel Buttersäure (*Scherer,* brieflch. Mitth.) während bei niedrigerer Temperatur ohne Zusatz von Kreide oft nur Essigsäure erhalten wird.

B. *Chemisches Verhalten.* Die wasserfreie Buttersäure ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von starkem Geruch, der an den des Buttersäureäthers erinnert. Als Hydrat bildet sie ein ölartiges, im höchsten Grade widerlich, nach ranziger Butter riechendes Liquidum von ätzend saurem Geschmack. Das Buttersäurehydrat siedet bei 175°, die wasserfreie bei 190°. In Wasser, Alkohol und Aether löst sich die Buttersäure in jeder Menge auf. Auch ihre meisten Salze sind in Alkohol

und Wasser löslich und entwickeln auf Zusatz von Mineralsäuren den widerlichen Buttersäuregeruch.

1. Die Buttersäure verbindet sich mit den Alkalien, alkalischen Erden und den eigentlichen Metalloxyden. Die Verbindungen mit den Alkalien sind zerfliesslich und unkrystallisirbar, dagegen lassen sich die übrigen Salze leicht krystallisirt erhalten.

a. *Buttersaurer Baryt.* Durch Sättigung von Buttersäure mit Barytwasser darstellbar. Bringt man eine solche Auflösung schnell zur Krystallisation, so scheidet sich die Verbindung in Form von fettglänzenden Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus und zeigt unter dem Microscop gesehen, meist nur dichte Haufen nicht genau unterscheidbarer Krystallplättchen Ueberlässt man aber die Lösung des buttersauren Baryts der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich lange abgeplattete, vollkommen durchsichtige Prismen, die meistens in sternförmigen Drusen zusammenliegen. Das Salz löst sich leicht in Wasser; die Lösung bläuet geröthetes Lacmuspapier. *(Funke Taf. I, Fig. 3.)* Der buttersaure Baryt verlangt 49,23% Baryt.

b. *Buttersaurer Kalk.* Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Wasser, scheidet sich aber beim Kochen fast vollständig wieder aus. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, riecht nach Buttersäure und liefert bei der trockenen Destillation Butyron und Butyral.

c. *Buttersaure Metalloxyde* bilden sich beim Fällen einer concentrirten Lösung eines buttersauren Alkalis mit den entsprechenden Metalloxydsalzlösungen. So erzeugt salpetersaures Silberoxyd einen weissgelblichen krystallinischen Niederschlag von buttersaurem Silberoxyd, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und 55,38% metallisches Silber = 59,35% Silberoxyd enthält, salpetersaures Quecksilberoxydul einen Niederschlag, der ähnlich dem essigsauren Quecksilberoxydul, aus glänzenden Schüppchen besteht. — Der blaugrüne Niederschlag von buttersaurem Kupferoxyd in heissem Wasser gelöst, krystallisirt beim Erkalten in acht-seitigen, bläulichgrünen Prismen.

2. Sämmtliche buttersaure Salze entwickeln mit Schwefelsäure erwärmt, Buttersäure, die durch ihren eigenthümlichen widerlichen Geruch leicht zu erkennen ist.

C. *Erkennung.* Die sichere Erkennung der Buttersäure im Harn ist eine nicht leichte Aufgabe, da uns für dieselbe alle characteristischen Reactionen fehlen. Der Geruch, die Krystallisation des Barytsalzes sind bei geringen Quantitäten, und mit diesen haben wir es ja im Harn nur zu thun, die einzigen Reactionen.

Berzelius destillirte den mit Schwefelsäure versetzten Harn. Das erhaltene, sauer reagirende Destillat sättigte er mit Barytwasser, filtrirte und dampfte zur Trockne ab. Aus der zurückgebliebenen Salzmasse entwickelte sich beim Behandeln mit Schwefelsäure viel Buttersäure.

Lehmann erhielt nach dieser Methode immer nur Spuren von Buttersäure, selbst wenn er ziemlich bedeutende Mengen von Harn der Operation unterwarf. *Lehmann* beschreibt aber einen Fall, wo er aus dem Harnrückstande einer nicht stillenden Wöchnerin, durch einfache Extraction mit Aether ein saures Fett ausziehen konnte, das stark nach Buttersäure roch und auch die angeführten Eigenschaften dieser Säure zeigte. Der vom Aether gebliebene Rückstand lieferte bei der Destillation mit Schwefelsäure eine weitere Quantität Buttersäure.

Sollte sich hinlängliches Material finden, so operirt man zuerst, wie bei der Erkennung der Essigsäure angegeben ist, zerlegt die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron, im Fall es zugegen war, herauskrystallisirt ist, mit Schwefelsäure, und destillirt die in der Vorlage erhaltenen öligen Säuren für sich. Was bei 140°—164° übergeht, wird besonders aufgefangen, mit Barytwasser gesättigt, verdunstet und der erhaltene buttersaure Baryt umkrystallisirt und analysirt. Wohl in den seltensten Fällen wird hierzu genug Material vorhanden sein.

§. 28.

Benzoesäure.

Zusammensetzung:

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	68,85
	Wasserstoff	4,92
	Sauerstoff	26,23
		100,00

Formel: $C_{14}\ H_5\ O_3 + HO$.

A. *Vorkommen.* Die Benzoesäure findet sich wahrscheinlich im Harn der Herbivoren nach angestrengter Arbeit oder bei schlechter Fütterung. Constant tritt sie im gefaulten Harn dieser Thiere sowie der Menschen auf, wo sie durch Zersetzung der Hippursäure gebildet wird. Die Benzoesäure ist der stickstofffreie Paarling der Hippursäure, denn wir haben schon oben gesehen, dass innerhalb des Organismus die Benzoesäure die Elemente des Glycocolls aufnimmt, um als Hippursäure im Harn wieder zu erscheinen. Umgekehrt zerlegt sich die Hippursäure mit faulenden Stoffen in Berührung aber auch sogleich wieder in

Benzoesäure und Glycocoll. Die Benzoesäure tritt ferner als Zersetzungsproduct mancher thierischer Substanzen, namentlich der Proteinkörper, des Leimes etc. auf.

B. *Microscopisches Verhalten.* Die sublimirte Benzoesäure erscheint in farblosen, glänzenden feinen Nadeln und Blättchen, dagegen die auf nassem Wege dargestellte in Schuppen, schmalen Säulen oder sechsseitigen Nadeln, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. Beim Erkalten wässeriger Lösungen erscheinen die Krystalle unter dem Microscop immer als aneinander gereihte, auch wohl übereinander liegende Tafeln von genau 90°; in seltenen Fällen findet sich ein Winkel abgestumpft, dann aber gerade so, dass beide Winkel 135° sind. *(Funke, Taf. I. Fig. 6.)*

C. *Chemisches Verhalten.* Bei 240° sublimirt die Benzoesäure unzersetzt, ihre Dämpfe kratzen im Schlunde und reizen zum Husten. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heissem, Alkohol und Aether nehmen sie ziemlich leicht auf. Ihre Lösungen röthen Lacmus.

1. Mit concentrirter Salpetersäure bildet sie Nitrobenzoesäure $(C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right. O_4)$ und mit Salpeter-Schwefelsäure Binitro-Benzoesäure.

2. Nitrobenzoesäure verwandelt sich im Organismus in Nitrohippursäure. Mit Schwefelwasserstoff behandelt giebt das nitrobenzoesaure Ammon, Amidobenzoesäure. $(C_{14}\ H_4\ (NH^2)\ O_3 + HO.$

3. Die benzoesauren Salze sind meistens in Wasser löslich, nur die mit schweren Metalloxyden sind meist schwerlöslich. Die benzoesauren Alkalien lösen sich in Alkohol.

4. Starke Säuren zerlegen die Lösungen benzoesaurer Salze unter Abscheidung der Benzoesäure in glänzenden weissen Schuppen.

5. Eisenchlorid bewirkt in der Lösung benzoesaurer Alkalien einen bräunlich gelben Niederschlag von benzoesaurem Eisenoxyd; der durch Ammon unter Abscheidung von Eisenoxyd und Bildung von benzoesaurem Ammon zerlegt wird. Mit wenig Salzsäure behandelt löst sich das benzoesaure Eisenoxyd unter Abscheidung der Benzoesäure.

6. Essigsaures Bleioxyd fällt freie Benzoesäure und benzoesaures Ammon nicht, dagegen werden die Salze mit fixer alkalischer Basis flockig weiss gefällt.

D. *Erkennung.* Der alkalische Harn wird bis zum Extract eingedampft und dieses mit Alkohol ausgezogen; aus dem alkoholischen Extract scheidet sich auf Zusatz einer stärkeren Säure die Benzoesäure in deutlichen Krystallen aus. Ist ihre Menge sehr gering, so dass auf diese Weise keine Krystalle er-

halten werden, so extrahirt man die Masse mit Aether und überlässt diesen der Selbstverdunstung; aus dem ätherischen Extract wird die Benzoesäure durch Wasser krystallinisch abgeschieden. Man untersucht die Krystalle chemisch und microscopisch.

Behandelt man ferner faulen Harn, wie bei der Erkennung der Essigsäure §. 26 angegeben ist, so wird man zu Ende der zweiten Destillation, namentlich wenn man diese etwas weit treibt, weissliche Schuppen und Blättchen wahrnehmen, die zum grössten Theil im Kühlrohr sitzen bleiben und leicht als Benzoesäure zu erkennen sind.

Unterscheidung der Benzoesäure von der Hippursäure, siehe letztere. (§. 6. E. 1, 2 und 3.)

§. 29.

Fette.

A. *Vorkommen.* Der Gehalt eines Harns an Fett ist eine nicht gar häufig vorkommende Erscheinung, aber selbst im ganz normalen Zustande soll es sich zuweilen finden, obgleich die Menge immer nur sehr gering ist. Der eigenthümliche, zuweilen vorkommende Milchharn (Urina chylosa) verdankt seine Trübung und Färbung nicht darin suspendirtem Fett, sondern, wie *Lehmann* angiebt, einer Anzahl von Eiterkörperchen. — Bei Krankheiten, die mit schneller Abmagerung verbunden sind, finden sich jedoch Fettbläschen im Harn.

Microscopisches Verhalten. Das Fett im freien Zustande lässt sich unter dem Microscop sehr leicht erkennen. Was zuerst die Fetttropfen betrifft, so erscheinen sie uns als platte Scheiben, die ein ausserordentliches Lichtbrechungsvermögen besitzen; dabei haben sie dunkle, ziemlich unregelmässige Contouren. Häufig bemerkt man, dass die einzelnen Tropfen unter dem Microscop zusammenfliessen, wodurch sie sich von Fettbläschen, die vollkommen sphärisch sind, unterscheiden. Die Fettzellen haben eine rundliche, glatte, zuweilen durch gegenseitigen Druck polyëdrische Form. Die Oberfläche besitzt ebenfalls starkes Lichtbrechungsvermögen; bei durchfallendem Licht sind die Contouren scharf und dunkel, sobald man sie aber bei auffallendem Lichte sieht, erscheinen die Ränder silberglänzend und die Mitte der Zellen weisslich. Es gelingt leicht, solche Zellen durch Druck zum Zerplatzen zu bringen, ihr Inhalt fliesst dann aus, und dabei nimmt die Oberfläche ein mehr oder weniger runzliches Ansehen an. *(Funke, Taf. VII. Fig. 3 u. 4.)*

B. *Chemisches Verhalten.* Die Fette lassen sich bekanntlich als salzartige Verbindungen betrachten, aus denen jedoch bis jetzt die Basis noch nicht isolirt dargestellt ist. Denn scheidet man aus irgend einem Fett die Säure ab, so verwandelt sich die freigewordene Base sogleich durch Wasseraufnahme in einen indifferenten Körper, der jede basische Eigenschaft verloren hat. Der wichtigste dieser indifferenten Körper ist das Glycerin oder Oelsüss, welches verbunden mit Olein-, Margarin- und Stearinsäure, die am häufigsten vorkommenden Fette bildet.

2. Die meisten Thierfette sind weich und schmierig, obgleich einige fester, andere ganz flüssig auftreten. Ihre Farbe ist gelblich oder weiss, und dabei besitzen sie in frischem Zustande weder Geschmack noch Geruch. Characteristisch ist die Eigenschaft, Papier etc. durchscheinend zu machen (Fettfleck). In Wasser, worauf sie schwimmen, sind sie unlöslich, werden jedoch besonders von Aether mit grosser Leichtigkeit aufgenommen.

3. Behandelt man ein eigentliches Fett mit Aetzkali etc., so wird es zersetzt, verseift, die Fettsäure verbindet sich mit dem Alkali zu Salzen (Seifen), während die Fettbase als Glycerin ausgeschieden wird.

4. Alle Fette, aus denen Glycerin abgeschieden werden kann, entwickeln beim Erhitzen einen eigenthümlichen stechenden, die Augen stark reizenden Geruch. Es beruht dieses auf der Bildung einer flüchtigen Verbindung des Acroleins, welches als Zersetzungsproduct des Glycerins auftritt. Das menschliche Fett ist ein Gemenge von margarin- und ölsaurem Glycerin.

C. *Erkennung.* Da Fett im Harn nicht allein selten, sondern auch nur in höchst geringer Menge vorkommt, so ist natürlich an eine Trennung und Einzelerkennung der verschiedenen Species nicht zu denken, und müssen wir uns damit begnügen, es als solches aufzufinden und zu erkennen. Das microscopische Verhalten ist so characteristisch und bezeichnend, dass Jeder, der nur einmal einen Fettropfen gesehen hat, ihn auf den ersten Blick wiedererkennen wird. Wir versuchen daher immer zuerst, es nach den oben angeführten Eigenschaften unter dem Microscop zu erkennen. Gelingt dieses nicht, so dampft man eine Portion Harn im Wasserbade zur Trockne ab, setzt den Rückstand noch einige Zeit einer Temperatur von 110° aus und übergiesst ihn nun so oft, mit kleinen Portionen Aether, als dieser noch etwas aufnimmt. Diese erhaltene ätherische Lösung wird nun sämmtliches Fett enthalten und dasselbe beim Verdunsten, was am Besten in einem Cylindergläschen geschieht, zurücklassen. Den Rückstand kann

man darauf zuerst unter dem Microscop und, so weit das Material reicht, auch chemisch prüfen. Die Erzeugung von Fettflecken auf feinem Papier, so wie das Verhalten in der Hitze (Entwickelung von Acrolein), lassen keine Verwechselung mit irgend einem andern Körper zu.

§. 30.

Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff findet sich zuweilen, aber doch nur in seltenen Fällen, im Harn. Seine Gegenwart lässt sich sehr leicht dadurch erkennen, dass ein mit Bleizuckerlösung getränktes und wieder getrocknetes Stückchen Papier geschwärzt wird. Man macht den Versuch am sichersten auf folgende Weise: Mit dem auf Schwefelwasserstoff zu prüfenden Harn füllt man ein kleines Bechergläschen bis zur Hälfte und bedeckt dasselbe mit einem Uhrglase, an dessen untere Seite man ein Stückchen Bleipapier mit einem Tropfen Wasser befestigt hat. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffs wird sich das Papier alsobald, besonders beim gelinden Erwärmen des Harns, bräunen oder schwärzen. Ausserdem giebt sich der Schwefelwasserstoff auch schon durch seinen stinkenden Geruch nach faulen Eiern leicht zu erkennen. — Ich habe hier längere Zeit Gelegenheit gehabt, einen schwefelwasserstoffhaltigen Harn zu beobachten, der von einem durch Gicht an den unteren Extremitäten gelähmten Manne periodisch entleert wurde; der Harn war, sobald er Schwefelwasserstoff enthielt, schwach sauer, von hellgelber Farbe, meistens sedimentirend und schwärzte ein darüber gehaltenes Bleipapier sogleich im hohen Grade.

Schon oben bei der Schwefelsäure (§. 12. B. 3). wurde angedeutet, dass schwefelsaure Salze in einer mässig erhöhten Temperatur mit organischen Stoffen in Berührung leicht zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben können und darin eine Quelle dieses Körpers im Harn gefunden. Allein auch ohne Gegenwart schwefelsaurer Salze kann sich aus schwefelhaltigen Thierstoffen durch blosse Fäulniss, Schwefelwasserstoff erzeugen und so mag es kommen, dass namentlich ein Harn der Albumin enthält, häufig schon nach kurzer Zeit Schwefelwasserstoff durch den Geruch erkennen lässt, wie ich häufiger zu beobachten Gelegenheit hatte.

Es bleiben uns nun noch einige Körper zu betrachten übrig, die nur in sehr vereinzelten Fällen im menschlichen Harn gefunden sind, die aber dennoch zuweilen in pathologischen Zuständen darin vorzukommen scheinen. Es sind diese Guanin, Al-

lantoin, Leucin und Tyrosin. — Was die häufig vorkommende Oxalsäure, sowie das Cystin betrifft, so werde ich diese, da sie sich meistens unter den Sedimenten finden, erst bei diesen besprechen.

§. 31.
Guanin.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	39,73
	Wasserstoff	3,31
	Sauerstoff	10,60
	Stickstoff	46,36
		100,00

Formel: $C_{10} H_5 N_5 O_2$.

A. *Vorkommen.* Das Guanin findet sich in dem sogenannten Guano, scheint aber auch in den Excrementen anderer Thiere vorzukommen, so bei den Spinnen etc. Nach *Strahl* und *Lieberkühn* findet es sich auch im menschlichen Harn, obgleich sie es für Xanthin hielten, womit überhaupt zuerst das Guanin für identisch gehalten wurde.

B. *Darstellung.* Peruanischer Guano wird mit Kalkmilch so lange gekocht, bis die anfänglich braune Färbung der Mischung in eine gelblich-grüne übergegangen ist. Das Filtrat scheidet beim genauen Neutralisiren mit Salzsäure Guanin mit etwas Harnsäure aus. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure gekocht, die Lösung von der unlöslichen Harnsäure abfiltrirt und zum Krystallisiren hingestellt, wo salzsaures Guanin in schönen Krystalldrusen anschiessen wird. Aus der Lösung des salzsauren Guanins fällt Ammon das reine Guanin als gelblich-weissen Niederschlag.

C. *Chemisches Verhalten.* Reines Guanin stellt eine weisse, leicht zu pulvernde, geruch- und geschmacklose Masse dar, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Mit starken Säuren verbindet es sich zu wohlkrystallisirenden Salzen, wovon namentlich das salzsaure Guanin schöne Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium, Chlorzink und Platinchlorid eingeht. In Essigsäure ist das Guanin unlöslich, dagegen löst es sich in ätzenden Alkalien, wird aber aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder gefällt. Es erträgt eine Hitze von 200° ohne zersetzt zu werden.

1. Verdampft man Guanin mit Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich in Alkalien mit tief gelbrother Farbe löst. Die Salpetersäure bildet aus dem Guanin neben Oxalsäure salpetersaures Nitroguanin $C_{10} \left.\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} N_5 O_2 + NO_5 HO$, welches eben der genannte gelbe Körper ist. Ist die

Ueberführung des Guanins in dieses Substitutionsproduct vollständig erfolgt, so erzeugt in der alkalischen Lösung des salpetersauren Nitroguanins Salmiak und Kohlensäure keinen Niederschlag, dagegen wird durch letztere die rothbraune Farbe der Lösung in die ursprünglich gelbe zurückgeführt. Ein entstehender weisser Niederschlag rührt von unzersetztem Guanin her.

2. Eine concentrirte Lösung von salzsaurem Guanin giebt mit Sublimatlösung nach einiger Zeit, bei hinlänglicher Concentration aber sogleich einen krystallinischen Niederschlag von Guanin-Quecksilberchlorid (C_{10} H_5 N_5 O_2 + 2 Hg Cl + 5 HO).

3. Aus der Lösung des salzsauren Guanins fällt essigsaures Natron reines Guanin in Form eines weissen leichten Niederschlags.

4. Das salzsaure Guanin scheidet sich aus concentrirten Lösungen in gelblichen oder weissen Nadeln aus, die unter dem Microscop gewöhnlich eine sternförmige Gruppirung zeigen. *(Funke, Taf. V, Fig. 5.)* Bei 200° verliert es alle Salzsäure und reines Guanin bleibt zurück.

5. Mit der Salpetersäure geht das Guanin mehrere Verbindungen ein. Das Salz mit dem niedrigsten Säuregehalt krystallisirt unter dem Microscop gesehen in haarfeinen, concentrisch gruppirten und in einander verfilzten Nadeln. Das mit höchstem Säuregehalt dagegen bildet solide kurze Prismen oder auch wohl sechsseitige Plättchen.

Das schwefelsaure Salz scheidet mit viel Wasser das Guanin als Hydrat aus.

6. Durch übermangansaures Kali wird das Guanin energisch oxydirt, es bilden sich dabei Kohlensäure, Oxalsäure, Harnstoff, etwas Ammon und endlich ein neuer unkrystallinischer Körper das Oxyguanin (C_{10} H_7 N_4 O_9).

7. Im Thierkörper bewirkt das Guanin ähnlich der Harnsäure eine starke Vermehrung des Harnstoffs, geht aber in zu grossen Mengen gereicht theilweise unzersetzt mit den Faeces wieder ab.

D. *Erkennung.* Die Ausmittlung des Guanins gründet sich auf die Darstellung des salzsauren und salpetersauren Salzes, wozu man in allen Fällen denselben Weg einschlagen kann, wie er oben bei der Darstellung aus dem Guano angegeben ist. Ist genug Material vorhanden so stellt man die am leichtesten zu erhaltende Verbindung mit Quecksilberchlorid dar.

Die Reaction mit Salpetersäure (Bildung von salpetersaurem Nitroguanin) und das Verhalten dieses Körpers zu ätzenden Alkalien ist trügerisch, da auch Xanthin, Tyrosin und Hypoxanthin dieselben oder ähnliche Reactionen geben. Die Reaction kann nur zu weiterer Bestätigung dienen.

§. 32.

Allantoin.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	30,38
Wasserstoff	3,16
Stickstoff	35,44
Sauerstoff	25,32
Wasser	5,70
	100,00

Formel: $C_8 H_5 N_4 O_5 + HO$.

A. *Vorkommen.* Das Allantoin findet sich in der Allantoisflüssigkeit der Kühe und dem Harn junger Kälber. *Städeler* fand es im Hundeharn bei gestörter Respiration. (Vergleiche die Harnsäure §. 5 A.) Das Allantoin entsteht ferner aus der Harnsäure durch Behandlung mit Bleisuperoxyd (§. 5. D. 3), Kaliumeisencyanid und übermangansaurem Kali. (§. 5. D. 4.)

B. *Darstellung.* Man rührt Harnsäure mit Wasser zu einem dünnen Brei an, erhitzt zum Kochen und setzt in kleinen Portionen so lange Bleisuperoxyd hinzu, bis die braune Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Allantoin in schönen Krystallen aus, während in der Mutterlauge Harnstoff gelöst bleibt.

C. *Microscopisches Verhalten.* Unter dem Microscop erscheint das Allantoin in wasserhellen, glasglänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen mit rhomboëdrischer Grundform, die aus concentrirten Lösungen angeschossen sich zu sternförmigen Drusen vereinigen. *(Funke, Taf. V, Fig. 4.)*

D. *Chemisches Verhalten.* Das Allantoin ist ohne Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in 160 Th. kalten Wassers, leichter in heissem Wasser löslich. Heisser Alkohol nimmt es ebenfalls auf, aber beim Erkalten scheidet es sich grösstentheils wieder aus. Unlöslich in Aether.

1. Concentrirte Alkalien zersetzen das Allantoin unter Wasseraufnahme in Oxalsäure und Ammon.

2. Kochende Salpetersäure zerlegt es in Harnstoff und Allantoinsäure ($C_6 H_4 N_2 O_6$).

4. Kochende concentrirte Schwefelsäure zerlegt es in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammon.

4. Setzt man zu einer gesättigten Lösung von Allantoin salpetersaures Silberoxyd und Ammon, so fällt Allantoinsilberoxyd in weissen Flocken nieder, die microscopisch untersucht aus klaren vollkommen sphärischen Kugeln bestehen.

5. Sublimat fällt eine Allantoinlösung nicht, dagegen wird es wie der Harnstoff durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt.

6. Mit Hefe in einer Temperatur von 30° C. in Berührung zersetzt sich das Allantoin in Harnstoff, oxal- und kohlensaures Ammon. Zugleich entsteht eine neue syrupartige Säure, die vielleicht mit einer gleichfalls syrupartigen Säure identisch ist, die ich bei der Behandlung der Harnsäure mit übermangansaurem Kali neben Allantoin und Harnstoff bemerkte.

E. *Erkennung.* Der Harn junger Kälber wird im Wasserbade bis zum Syrup verdunstet und mehrere Tage der Ruhe überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wässer gewaschen und dann mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt. Die Lösung entfärbt man mit Blutkohle, filtrirt heiss, setzt einige Tropfen Salzsäure, um die Ausscheidung phosphorsaurer Magnesia zu verhindern, zu und lässt erkalten, worauf das Allantoin in dünnen bündelförmig verwachsenen Krystallen anschiessen wird.

Der Kälberharn ist stark sauer im Gegensatz zum Harn der ausgewachsenen, nicht mehr von Milch lebenden Rinder; er enthält so viel Harnstoff und Harnsäure als der Menschenharn, aber keine Hippursäure, während wieder der an Hippursäure reiche Kuhharn kein Allantoin enthält.

§. 33.

Leucin.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	54,96
Wasserstoff	9,92
Stickstoff	10,68
Sauerstoff	24,44
	100,00

Formel: $C_{12}\ H_{13}\ N\ O_4$

A. *Vorkommen.* Das Leucin wurde zuerst als Zersetzungsproduct stickstoffreicher thierischer Stoffe sowohl bei der Fäulniss als auch durch Einwirkung starker Säuren und Alkalien erhalten, in neuester Zeit aber von *Virchow, Frerichs, Gorup-Besanez, Städeler* etc. als normaler, sowie pathologischer Bestandtheil der verschiedensten Organe und Säfte der Menschen und Thiere erkannt, worin es oft gemeinschaftlich mit Tyrosin auftritt. So wurde Leucin bereits in der Leber, namentlich bei gestörter Function, im Pancreas und pancreatischem Saft in nicht geringer Menge neben Tyrosin, ferner

in der Milz, im oberen Theil des Darms, der Thymus, Thyreoidea im Speichel und den Speicheldrüsen, den Lymphdrüsen, der Lunge und dem Gehirn gefunden. Auch im Harn wurde das Leucin bei einigen Krankheiten, Typhus, Leberatrophie, beobachtet.

B. *Miscroscopisches Verhalten.* Das unreine Leucin, wie es zuerst bei der Abscheidung aus thierischen Flüssigkeiten erhalten wird, krystallisirt in körnigen Massen, die als rundliche, zum Theil concentrisch schattirte Körperchen, noch keinen wahren krystallinischen Habitus zeigen, sondern mehr an kugelige Fettzellen erinnern. Im reinen Zustande schiesst es in Drusen von Blättchen oder Schuppen an, deren Contouren oft schwer zu unterscheiden sind. Häufiger sieht man einzelne Kanten als scharfe schwarze Linien, so dass auf den ersten Blick mehrere Krystalle nur als haarfeine, in 2 Spitzen auslaufende Nadeln erscheinen. *(Funke, Taf. III, Fig. 6.)*

C. *Chemisches Verhalten.* Das reine Leucin bildet weisse Krystallschuppen, fühlt sich fettig an und hat weder Geschmack noch Geruch. Wasser benetzt es schwierig, löst es aber ziemlich leicht auf, Alkohol dagegen schwieriger, Aether gar nicht. Säuren und Alkalien nehmen es mit Leichtigkeit auf.

2. In einer an beiden Enden offenen Glasröhre vorsichtig auf etwa 170° erhitzt, sublimirt das Leucin ohne vorher zu schmelzen, in wollig flockigen Massen, die wie Zinkoxyd theilweise vom Luftstrom fortgerissen in der Luft herumfliegen. Diese interessante Sublimation ist für das Leucin sehr characteristisch. — Bei stärkerem Erhitzen, 180°, schmilzt es und zerlegt sich in Kohlensäure und Amylamin:

$$\begin{array}{lcl} 2\ \text{Kohlensäure} & = & C_2\ \ O_4 \\ 1\ \text{Amylamin} & = & N\left\{\begin{array}{l} C_{10}\ H_{11} \\ H \\ H \end{array}\right. \\ \hline 1\ \text{Aeq. Leucin} & = & C_{12}\ H_{13}\ N\ O_4 \end{array}$$

3. Mit Säure verbindet sich das Leucin zu schön krystallisirenden Körpern, die aber mehr den Character von gepaarten Säuren als von Salzen haben.

4. Mit Basen, Kupfer-, Quecksilber- und Bleioxyd lässt sich das Leucin ebenfalls verbinden.

5. Versetzt man eine kochende Mischung von Leucin und Bleizuckerlösung vorsichtig mit Ammon, so scheidet sich das Leucinbleioxyd in schönen schillernden Blättchen aus.

6. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd fällt eine absolut reine Leucinlösung nicht. Ein dadurch erzeugter Nieder-

schlag deutet, namentlich wenn die überstehende Flüssigkeit sich röthlich oder rosenroth färbt, auf eine Beimischung von Tyrosin.

7. In Berührung mit faulenden thierischen Stoffen, sowie durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt sich das Leucin unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Wasserstoff in Baldriansäure (C_{10} H_{10} O_4).

8. Durch Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Kohlensäure und Valeronitril (C_{10} H_9 N), durch Behandlung mit Bleisuperoxyd dagegen entsteht Butyraldehyd.

9. Wird reines Leucin auf dem Platinblech mit Salpetersäure vorsichtig abgedampft, so bleibt ein ungefärbter, fast nicht zu sehender Rückstand. Bringt man zu diesem Rückstand einige Tropfen Natronlauge und erwärmt, so löst sich das so behandelte Leucin je nach seiner Reinheit zu einer wasserhellen oder mehr oder weniger gefärbten Flüssigkeit. Wird diese vorsichtig auf dem Platinblech über der Lampe concentrirt, so zieht sich dieselbe in kurzer Zeit zu einem ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden, sondern ädhaesionslos darauf herumrollenden Tropfen zusammen. Die Erscheinung ist selbst für noch nicht ganz reines Leucin sehr characteristisch *(Scherer)*.

10. Das Leucin bildet mit dem Glycocoll und dem Alanin etc. eine homologe Reihe, aus welcher sich wieder Reihen homologer Zersetzungsproducte erhalten lassen.

C_4 H_5 N O_4 — Glycocoll.
C_6 H_7 N O_4 — Alanin (Sarkosin).
C_{10} H_{11} N O_3 — Körper im Pancreas (Gorup-Besanez).
C_{12} H_{13} N O_4 — Leucin.

Leucin*) und Alanin können durch Einwirkung von Blausäure auf Valeraldehyd- und Essigsäurealdehydammoniak künstlich dargestellt werden,

$$C_{10}\,H_{10}\,O_2 + C_2\,N\,H + 2HO = C_{12}\,H_{13}\,N\,O_4$$
(Valeraldehyd) (Leucin)

so dass diese Körper also in einer näheren Beziehung zu den

*) Aus dem Thialdin, welches mit dem Leucin bis auf den Schwefelgehalt gleiche Zusammensetzung hat, ist von Gössmann Leucin durch Behandlung mit Silberoxyd erhalten:

$$C_{12}\,H_{13}\,N\,S_4 + 4\,Aeq.\ O = C_{12}\,H_{13}\,N\,O_4 + 4\,Aeq.\ S.$$
(Thialdin) (Leucin)

Diese Umsetzung gelingt jedoch nicht. Mehrere Versuche, zu denen ich Herrn Seelheim veranlasste, gaben negative Resultate. Hoffmann gelangte zu demselben negativen Resultat. (Annalen der Chemie etc. Bd. 103 pag. 101.)

Fettsäuren ($C_n H_n O_4$) zu stehen scheinen, wofür auch noch der Umstand spricht, dass Alanin durch Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure, Leucin dagegen Baldriansäure, und Glycocoll Ameisensäure liefert. Durch Einwirkung von salpetriger Säure liefern sämmtliche Körper dieser Reihe einander homologe Säuren.

Z. B. $2 (C_{12} H_{13} N O_4) + 2NO_3 = C_{24} H_{24} O_{12} + N_4 + 2HO$
(Leucin) (Milchsäure)

Glycocoll $C_4 H_5 N O_4$ = Glycocollsäure $C_8 H_8 O_{12}$
Alanin $C_6 H_7 N O_4$ = Milchsäure $C_{12} H_{12} O_{12}$
Leucin $C_{12} H_{13} N O_4$ = Leucinsäure $C_{24} H_{24} O_{12}$

11. Bei der trockenen Destillation dieser Körper entstehen homologe Basen.

Glycocoll $C_4 H_5 N O_4$ — Methylamin $N\begin{cases} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{cases}$ (?)

Alanin $C_6 H_7 N O_4$ — Aethylamin $N\begin{cases} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{cases}$

Leucin $C_{12} H_{13} N O_4$ — Amylamin $N\begin{cases} C_{10} H_{11} \\ H \\ H \end{cases}$

Durch diese letzte Zersetzung wird demnach eine nähere Beziehung dieser Körper zu dem Alkoholen Methyl-Aethyl und Amyl-Alkohol angedeutet.

12. Durch übermangansaures Kali zerfällt das Leucin in alkalischer Lösung in Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Baldriansäure.

D. *Darstellung und Erkennung* siehe beim Tyrosin.

§. 34.

Tyrosin.

Zusammensetzung:

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	59,67
	Wasserstoff	6,08
	Stickstoff	7,73
	Sauerstoff	26,52
		100,00

Formel: $C_{18} H_{11} N O_6$.

A. *Vorkommen.* Das Tyrosin bildet sich auf ganz ähnliche Weise wie das Leucin, nur etwas später, meistens aber neben diesem bei der Zersetzung stickstoffreicher thierischer Stoffe. Ebenso findet sich das Tyrosin normal wie pathologisch im menschlichen Körper; im Harn wurde es bei Typhus und namentlich bei acuter Leberatrophie von *Frerichs* in reichlicher Menge neben Leucin gefunden.

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Tyrosin bildet eine zusammenhängende schneeweisse seidenglänzende Masse, die aus langen zusammengelagerten glänzenden Nadeln besteht, welche selbst wieder aus sehr feinen sternartig gruppirten Nädelchen gebildet sind. Aus ammoniakalischer Lösung krystallisirt es oft in Kugeln, die aus einer Menge feiner radiär zusammengesetzter Nadeln bestehen und an der ganzen Peripherie zackig erscheinen, indem kleine spiessige Krystalle über dem Kugelrand heraustreten. Beim Zerdrücken unter dem Deckgläschen zerfällt eine solche Tyrosinkugel in Fragmente, die aus äusserst feinen weissen Nadeln bestehen (*Scherer*).

C. *Chemisches Verhalten.* Es ist ohne Geschmack und Geruch sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, noch leichter in Säuren und Alkalien, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether.

1. Beim Erhitzen verbreitet es den Geruch nach verbranntem Horn; ist nicht sublimirbar.

2. Salpetersäure mit Tyrosin vorsichtig abgedampft giebt neben Oxalsäure einen gelben Körper, der salpetersaures Nitrotyrosin ist; durch Kali und Ammon wird dieser Rückstand tief rothbraun gefärbt. (Vergleiche Guanin). — Verdampft man Tyrosin auf dem Platinblech mit Salpetersäure (spec. Gew. 1, 2), so färbt sich schon bei der ersten Einwirkung der warmen Salpetersäure das schnell sich lösende Tyrosin lebhaft pomeranzengelb. Es hinterlässt beim Abdampfen einen glänzenden, durchsichtigen, tief gelb gefärbten Rückstand, und bringt man auf diesen einige Tropfen Natronsäure, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald tief rothgelb und hinterlässt beim Verdunsten einen intensiv schwarzbraunen Rückstand. *Scherer* zieht diese Reaction wegen ihres leichten Gelingens selbst der *Piriaschen* Probe (4) noch vor.

3. Salpetersaures Quecksilberoxyd fällt eine siedende Tyrosinlösung in rothen Flocken, wobei gleichzeitig die überstehende Flüssigkeit sich intensiv rosaroth färbt. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich; in ganz verdünnten Lösungen vom Tyrosin entsteht sie erst nach einigem Kochen und längerem Stehen.

4. Befeuchtet man etwas Tyrosin auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Schwefelsäure, lässt bedeckt eine halbe Stunde stehen, verdünnt darauf mit Wasser, sättigt die Säure mit kohlensaurem Kalk und filtrirt, so erzeugt in der erhaltenen Flüssigkeit, eine von freier Säure vollkommen freie Lösung von Eisenchlorid eine schön violette Färbung. (*Piria*).

5. Vom Leucin, mit dem das Tyrosin häufig zusammen vorkommt, unterscheidet es sich folgendermassen:

a. Tyrosin ist nicht sublimirbar, Leucin sublimirt auf die beschriebene sehr characteristische Weise.
b. Tyrosin verbrennt sogleich mit dem Geruch nach verbranntem Horn.
c. Tyrosin löst sich sehr schwer in kaltem Wasser (Leucin ziemlich leicht) und ist unlöslich in absolutem Alkohol.
d. Tyrosin bildet immer eine seidenglänzende Masse, feiner concentrisch gruppirter Nadeln, die beim Auskrystallisiren ein ausserordentliches Volum einnehmen, beim Trocknen aber sehr zusammen schwinden.
e. Salpetersaures Quecksilberoxyd fällt Leucin nicht, Tyrosin roth unter gleichzeitiger Färbung der überstehenden Flüssigkeit.
f. Die Reaction mit Schwefelsäure und Eisenchlorid ist nur dem Tyrosin eigen.
g. Durch das verschiedene Verhalten beider beim Abdampfen mit Salpetersäure.

D. *Darstellung.* Man übergiesst 2 Pfd. Hornspähne mit einem Gemisch von 5 Pfd. eng. Schwefelsäure und 13 Pfd. Wasser und kocht 24 Stunden hindurch unter Erneuerung des verdampfenden Wassers. Darauf entfernt man die Schwefelsäure durch Kalkmilch filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus und befreit das Filtrat, nachdem die Lösung bis auf etwa 12 Pfd. eingeengt ist, durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure vom aufgelösten Kalk. Das Filtrat wird bis zur Krystallhaut eingedampft. Die erhaltenen Krystalldrusen sind Leucin mit wechselnden, aber selten fehlenden Mengen von Tyrosin. Zur Trennung benutzt man die verschiedene Löslichkeit beider Substanzen in Wasser; man löst zu diesem Zwecke in so viel kochendem Wasser, dass beim Erkalten nur ein geringer Theil der Krystalle sich abscheidet, welcher aus weissen Nadeln des schwerlöslichen Tyrosins besteht. Das Leucin wird aus der Mutterlauge nach vorheriger Entfärbung mit Thierkohle und weiterem Eindampfen in weissen Krystallmassen erhalten. *(Schwanert über Leucin; Dissertation, Göttingen 1857.)*

E. *Erkennung.* Im Harn Gesunder ist Leucin und Tyrosin bis jetzt nicht nachgewiesen; *Frerichs* fand sie zuerst im Harn Typhöser. Bei acuter Leberatrophie finden sich unter Umständen von den in der Norm als Endproducte des Stoffwechsels vorkommenden Stoffen, besonders vom Harnstoff, nur Spuren, während Leucin und Tyrosin als vorwiegende Bestandtheile auftreten. Ein solcher Harn setzt oft freiwillig grüngelbliche lockere Sedimente, aus kugeligen Drusen von Tyrosinnadeln bestehend, ab und lässt, auf dem Objectgläschen verdunstet, zahlreiche Krystalle von beiden Substanzen zurück. Zur Gewinnung grösserer Mengen beider

Körper befreite *Frerich's* einen solchen Harn, der auch deutlich auf Gallenpigmente reagirte, sogleich nach seiner Gewinnung mittelst des Katheters, durch Ausfällen mit basisch essigsaurem Bleioxyd, von dem Farb- und Extractivstoffe, filtrirte, fällte aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff und engte die klare Flüssigkeit ein. Schon nach 24 Stunden hatte sich eine für mehrere Elementaranalysen ausreichende Menge von Tyrosin*) abgeschieden**). Da die Krystallisation des Leucins in diesem Rükstande nur langsam erfolgte, so extrahirten *Frerichs* und *Städeler* denselben zuerst so lange mit absolutem Alkohol als dieser noch etzas aufnahm und behandelten den Rückstand darauf mit siedendem Alkohol von gewöhnlicher Stärke, wobei eine zähe, dunkelbraune, in Wasser lösliche Substanz zurückblieb. Diese letzterhaltene alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen syrupförmigen Rückstand, der nach einiger Zeit von sich ausscheidendem Leucin krystallinisch erstarrte. *(Mittheil. d. naturf. Gesellsch. z. Zürich. Bd. IV 1856, pag. 93.)*

Zu bemerken ist ferner, dass ein solcher Harn frisch zur Untersuchung genommen werden muss, da das Leucin in Berührung mit faulenden thierischen Stoffen äusserst leicht unter Bildung von Baldriansäure zersetzt wird.

Der von *Frerichs* beschriebene Harn in der acuten Leberatrophie enthielt 4, 9 p. c. festen Rückstandes und 0,14% Asche. Der Rückstand war stark sauer, Harnstoff wurde darin vergebens gesucht. Er enthielt neben Leucin und Tyrosin eine klebrige, extractartige Materie, ähnlich derjenigen, welche bei der küustlichen Zersetzung der Proteinstoffe durch Säuren gleichzeitig neben Tyrosin und Leucin sich bildet. Die Asche bestand hauptsächlich aus Chlorverbindungen und schwefelsauren Salzen; phosphorsaure Alkalien und Erden fehlten auffallender Weise gänzlich. *(Frerichs a. a. O.)*

III. Harnsedimente.

§. 35.

Wir haben oben in §. 1 die eigenthümlichen Zersetzungen betrachtet, welche der normale Harn erleidet, sobald wir ihn län-

*) Neben dem Tyrosin wurde hierbei noch ein anderer, in gleicher Form krystallisirender Körper gefunden, welcher reicher an Stickstoff (8,83 p. c.) ist.

**) Frerichs — Deutsche Klinik 1855 Nr. 31, p. 343.



gere Zeit sich selbst überlassen. Diese Veränderungen, die wir mit dem Namen der sauren und alkalischen Gährung bezeichneten, scheinen mit der Bildung und Ausscheidung der Harnsedimente im innigen Zusammenhange zu stehen, und *Scherer* hat durch seine schönen Beobachtungen diesen Punct ins Klare gebracht. *(Annal. d. Chemie u. Pharm., Band 42, pag. 171.)*

Bleiben wir zuerst einmal bei dem am häufigsten vorkommenden Sediment, dem harnsauren Natron stehen. Wir beobachten nicht selten, dass Harn, der frisch gelassen ganz klar ist, dieses Sediment nach kurzer Zeit ausscheidet. Man könnte daher annehmen, die Menge des harnsauren Natrons im Harn sei so vermehrt, dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur es nicht mehr aufgelöst erhalten kann. Es sprechen dafür wirklich die Umstände, dass sowohl nach Zusatz eines weniger concentrirten Harns, als auch durch Erwärmen das Sediment in den meisten Fällen wieder aufgelöst werden kann. Allein häufig bleibt der Harn auch noch klar, wenn lange seine Temperatur sich mit der der Luft in's Gleichgewicht gesetzt hat, und die Ausscheidung des Sedimentes erfolgt dann erst in 12—24 Stunden; ferner hat *Becquerel* häufig gefunden, dass nicht sedimentirender Harn mehr harnsaure Salze enthält, als sedimentirender. Die Ursache der Ausscheidung des harnsauren Natrons muss also noch eine andere sein, und diese glaubt *Lehmann* in dem farbigen Extractivstoff gefunden zu haben, der auch nach *Scherer's* Beobachtungen die Ausscheidung der freien Harnsäure als Sediment verursacht. Es ist nach Ersterem eine Thatsache, dass durch den farbigen Extractivstoff die Löslichkeit des harnsauren Natrons vermehrt wird, und dass ferner die Zersetzung des Pigmentes auf die ganze Constitution dieses Salzes einen Einfluss ausübt. Wir haben schon oben gesehen, wie sehr die Farbstoffe des Harns zur Zersetzung, besonders bei Berührung mit der Luft, geneigt sind, wodurch immer eine geringe Menge freier Säure gebildet wird. Exponiren wir daher ein ursprünglich farbloses, von freier Harnsäure freies, Sediment der Luft, so fällt zuerst die schön rothe Färbung auf, die das feuchte Sediment auf dem Filter angenommen hat, und versuchen wir nun dasselbe in Wasser zu lösen, so wird mehr oder weniger Harnsäure in schönen Krystallen zurückbleiben. Es ist dies leicht dadurch zu erklären, dass die, durch Zersetzung des anhängenden Pigmentes, gebildete freie Säure dem harnsauren Natron etwas Base entzogen hat, und dadurch Harnsäure abgeschieden ist, während die abfiltrirte Flüssigkeit nicht alkalisch, sondern neutral reagirt, *Lehmann* glaubt hieraus für die Entstehung dieses Sedimentes den Schluss ziehen zu dürfen, dass im Harn einfach harnsaures Natron gelöst sei, welches

aber, sobald sich durch Zersetzung der Pigmente etwas freie Säure gebildet habe, eine Zerlegung erleide, indem ihm Base entzogen wird, und das ursprünglich neutrale Salz sich jetzt als saures harnsaures Natron abscheidet. Es spricht dafür der Umstand, dass das gewöhnliche Sediment in den meisten Fällen aus saurem harnsauren Natron besteht.

Die Bildung des Harnsäuresediments hat *Scherer* durch die oben citirte Arbeit fasst ausser allen Zweifel gesetzt; er hat den Beweis geliefert, dass wohl nur die Zersetzungen der Pigmente als Ursache anzusehen sind. In einem frischen Harn finden sich in den seltensten Fällen Sedimente von freier Harnsäure; wir wissen aber, dass jeder Harn bald mehr oder weniger schnell an Säure zunimmt, in die saure Gährung übergeht und nun Krystalle von freier Harnsäure absetzt. *Scherer* hat diesen Process zuerst beobachtet, und sind nach *Lehmann* daher Harnsäuresedimente Producte der Harnzersetzung ausserhalb des Körpers. Wie schon oben §. 1 angegeben, zersetzt die durch Einwirkung des Blasenschleims auf die Harnfarbstoffe entstandene freie Säure die leicht zerlegbaren harnsauren Salze, verbindet sich mit deren Base und scheidet die Harnsäure in Krystallen ab. Zu bemerken ist ferner, dass möglicher Weise bei diesem Gährungsprocesse oxalsaurer Kalk gebildet, oder wenigstens ausgeschieden wird, denn in den meisten Harnproben lassen sich, so lange sie frisch sind, Krystalle des Kalkoxalats nicht auffinden; sobald derselbe aber in Folge der sauren Gährung Harnsäure abzuscheiden beginnt, lassen sich unter dieser auch einzelne Krystalle von oxalsaurem Kalk auffinden. Die Bildung der Oxalsäure scheint also mit der Harnsäureabscheidung in näherem Zusammenhange zu stehen.

Hat die saure Gährung endlich ihren höchsten Punct erreicht, so sehen wir nach Verlauf einiger Tage oder Wochen die Säure schwinden, und die Oberfläche des Harns sich mit Fadenpilzen, Conferven und Algen bedecken; die Reaction wird neutral, endlich alkalisch, die ausgeschiedenen Krystalle von Harnsäure verschwinden, und andere Sedimente treten an ihre Stelle. Das im Harn, durch Zersetzung des Harnstoffs, entstandene Ammoniak verursacht zuerst die Ausscheidung der Erdphosphate; und zwar scheidet sich der phosphorsaure Kalk als solcher, die phosphorsaure Magnesia aber verbunden mit Ammoniak in schönen Krystallen als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus. Zu gleicher Zeit verbindet sich aber auch ein Theil des Ammoniaks mit der vorhandenen Harnsäure, und erscheint im Sediment als harnsaures Ammoniak. Der Harn braust jetzt mit Säuren, ist kaum noch gelblich gefärbt, und das Pigment also zum grössten Theile zersetzt.

Diese alkalische Gährung, deren Ferment wieder der veränderte Harnschleim ist, folgt jedoch nicht immer nur nach vorhergegangener saurer Gährung, sondern kann unter gewissen Verhältnissen viel früher, und schon innerhalb der Harnblase, eintreten, wovon uns das Vorkommen ursprünglich alkalischen Harns einen Beweis liefert, vorausgesetzt, dass derselbe nicht durch den Genuss pflanzensaurer Alkalien alkalisch geworden ist.

Scherer hat ferner zu beweisen gesucht, dass auch diese Gährungsprocesse, sobald sie schon in der Harnblase vor sich gehen, wesentlich zur Entstehung der Harnsteine mit beitragen.

Stellen wir nach dieser Vorausschickung die gewöhnlichen Sedimente noch einmal zusammen:

1. *Durch die saure Harngährung verursachte.* Als Ferment wirkt der Harnblasenschleim, der aus den Pigmenten freie Milch- und Essigsäure erzeugt, wodurch ausgeschieden werden:

   1. Freie Harnsäure,
   2. Saure harnsaure Salze (Natron etc.),
   3. Oxalsaurer Kalk.

2. *Durch die alkalische Gährung verursachte.* Bildung von kohlensaurem Ammoniak im Harn, wodurch die Sedimente von freier Harnsäure wieder verschwinden und dagegen ausgeschieden werden:

   1. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia,
   2. Phosphorsaurer Kalk,
   3. Harnsaures Ammoniak.

Zu gleicher Zeit bilden sich Infusorien, Pilze und Hefekügelchen.

Wir wollen jetzt zur Betrachtung der einzelnen Körper übergehen.

1. Nicht organisirte Sedimente.

§. 36.

Harnsäure.

Die Harnsäure findet sich als Sediment nur im stark sauren Harn, häufig begleitet von harnsauren Salzen, besonders von saurem harnsauren Natron. Sie ist als Sediment niemals farblos, zuweilen wohl blassgelb, gewöhnlich aber von hochgelber, orangerother oder brauner Farbe. Schon mit freiem Auge lässt sich ihre krystallinische Beschaffenheit leicht erkennen, und sehen wir sie unter dem Microscop, so zeigt sie die oben bei der Harnsäure §. 3 besprochenen Formen. Vierseitige Tafeln oder sechsseitige Prismen von rhombischem Habitus, aus denen oft durch Abrundung

der stumpfen Winkel spindel- und fassförmige Krystalle entstehen, sind für sie characteristisch. Sollte jedoch irgend eine gefundene Form im Zweifel lassen, so hat man nur nöthig, das Sediment auf dem Objectgläschen in einem Tropfen Kalilauge zu lösen und ein wenig Salzsäure zuzusetzen, worauf bald die gewöhnlichen Formen entstehen werden. Von beigemischten harnsauren Salzen trennt man sie durch Erwärmen und Filtriren; diese lösen sich auf, während freie Harnsäure auf dem Filter zurückbleiben wird. Endlich kann man sich noch auf chemischem Wege durch Anstellung der Murexid-Reaction überzeugen, wozu schon äusserst geringe Mengen von Harnsäure ausreichend sind. (Ausführung und Cautelen s. §. 3.) *Taf. I, Fig. 2 u. 3, Taf. II, Fig. 4, Taf. III, Fig. 1.* Fächerförmige Aggregate tafelförmiger Harnsäurekrystalle, wie sie *Funke* in seinem Atlas *Taf. 12, Fig. 5.* abgebildet hat, finden sich etwas seltener in Harnsedimenten.

§. 37.

Harnsaure Salze.

Befinden sich neben freier Harnsäure auch harnsaure Salze im Sediment, so lassen sich diese, wie angegeben, durch Erwärmen trennen; aus dem erkalteten Filtrat scheiden sie sich wieder aus. Sie finden sich, mit Ausnahme des harnsauren Ammoniaks, auch nur im sauren Harn. Ihre Farbe ist sehr wechselnd, besonders bei Zutritt der Luft, wodurch sie auch bekanntlich zersetzt werden. In den meisten Fällen sind sie grauweiss, weiss, rosaroth, braunroth bis purpurroth; dabei sehen sie oft organisirten Körpern, wie Blut, Eiter etc. sehr ähnlich, und lassen sich nur durchs Microscop von diesen unterscheiden, chemisch jedoch leicht durch ihr Verhalten zu Salpetersäure und Ammoniak (Murexidbildung), so wie durch ihre Löslichkeit in heissem Wasser.

1. *Saures harnsaures Natron* erscheint in den meisten Fällen als amorphes Pulver. Es krystallisirt in kurzen hexagonalen Prismen oder dicken sechsseitigen Tafeln, die sich gewöhnlich zu sternförmig gruppirten Massen vereinigen. Es löst sich schwer; 1 Theil bedarf 124 Th. kochenden und 1150 Th. kalten Wassers. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet es Krystalle von Harnsäure ab. Mit Kali erhitzt entwickelt es kein Ammoniak und hinterlässt beim Erhitzen einen weissen Rückstand, der, mit Wasser befeuchtet, rothes Lacmuspapier bläuet und mit Säuren braust (Kohlensaures Natron). Man findet das saure harnsaure Natron in den meisten fieberhaften Zuständen und unter allen Verhältnissen, bei denen die Respiration, oder vielmehr die Oxydation im Blute beeinträchtigt ist.

Taf. II, Fig. 1, 2. Harnsediment aus harnsaurem Natron. *Taf. II, Fig. 4.* Sediment aus harnsaurem Natron, Harnsäure und Gährungspilzen bestehend, aus einem in saure Gährung beim Stehen übergegangenen Harn. *(Taf. I, Fig. 3.)*

2. *Saures harnsaures Ammoniak.* Dieses Sediment findet sich nicht so häufig, wie das saure harnsaure Natron. Gewöhnlich kommt es im alkalischen Harn, gemengt mit den Erdphosphaten vor. Unter dem Miscroscop erscheint es in kugeligen undurchsichtigen Massen, die eigenthümlich igelartig mit hervortretenden feinen Spitzen besetzt sind. Versetzt man es auf dem Objectgläschen mit einem Tropfen Salzsäure, so erscheinen sehr bald die bekannten Krystalle von Harnsäure. In heissem Wasser löst es sich auf, fällt aber beim Erkalten wieder heraus. Behandeln wir ein Theilchen mit Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak; mit Salpetersäure und Ammoniak giebt es aber, wie reine Harnsäure oder andere harnsaure Salze, die bekannte Murexid-Reaction. *Taf. II, Fig. 5.*

3. *Saurer harnsaurer Kalk.* Kommt nur selten und in geringer Menge vor. Er bildet ein weisses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches beim Glühen kohlensauren Kalk hinterlässt.

Erkennung. Die Erkennung harnsaurer Salze in einem Sediment ist in keiner Weise schwierig zu nennen. Bei weitem am häufigsten kommt das amorphe saure harnsaure Natron vor, seltner das Ammoniaksalz, welches immer, durch seine igelartige Kugelform, leicht zu entdecken ist. Haben wir uns ferner nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure, durch die entstehenden Krystalle der Harnsäure von der Anwesenheit eines harnsauren Salzes überzeugt, so sammelt man das ganze Sediment auf einem Filter. Eine Probe davon erhitzt man auf dem Platinblech bis zur Verkohlung, und prüft die rückständige Asche nach dem Befeuchten mit Wasser mittelst Curcumapapier; wird dieses gebräunt, so war Natron oder Kali zugegen. Den übrigen Theil erwärmt man mit Kalilauge; entweichen ammoniakalische, geröthetes Lacmuspapier bläuende Dämpfe, so deutet dieses auf die Anwesenheit des Ammoniaksalzes. Zum Ueberfluss kann man endlich auch noch mit einem Theilchen die Murexid-Reaction anstellen.

---

§. 38.

Oxalsaurer Kalk.

Zusammensetzung des Oxalsäurehydrats.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	26,667
	Sauerstoff	53,333
	Wasser	20,000
		100,000

Formel: $C_2\ O_3 + HO$

A. *Vorkommen.* Obgleich die Oxalsäure im Pflanzenreich so sehr verbreitet ist, so findet sie sich doch im thierischen Organismus nur in höchst geringer Menge, und zwar immer gebunden an Kalk. Im Harn erscheint der oxalsaure Kalk sowohl normal wie pathologisch als Sediment in ausgezeichneten Krystallen, namentlich bei gestörter Respiration, Lungenemphysen und bei der Convalescenz von schweren Krankheiten, besonders von Typhus. Nach *Lehmann* dürfte jedoch auch oxalsaurer Kalk im frischen Harn, so wie er aus der Blase kommt, aufgelöst enthalten sein, was um so wahrscheinlicher ist, da derselbe in einer Lösung von saurem phosphorsauren Natron, wodurch ja im normalen Harn der grösste Theil der freien Säure bedingt wird, in ziemlicher Menge löslich ist. Man kann sich nach *Lehmann* hiervon auch leicht überzeugen, wenn man den festen Abdampfs-Rückstand eines vorher filtrirten Harns mit nicht zu concentrirtem Spiritus auszieht, und das spirituöse Extract mit Aether schüttelt; nach dieser Operation wird man im alkoholischen Extracte ein in Wasser unlösliches Sediment bemerken, welches aus den schönsten Kalkoxalatkrystallen besteht. Der oxalsaure Kalk scheidet sich aus filtrirtem Harn erst nach längerem Stehen neben wenigen Harnsäurekrystallen aus. Ferner wird oft, sobald die saure Gährung des Harns beginnt, oxalsaurer Kalk in grösserer Menge ausgeschieden, und kann dann leicht im Sediment neben Harnsäure aufgefunden werden. §. 35.

Vegetabilische Nahrungsmittel, moussirende Weine und Biere, sowie der innerliche Gebrauch doppelt kohlensaurer und organischsaurer Alkalien, freier Harnsäure und harnsaurer Salze, vermehren oft die Menge des Kalkoxalats im Harn.

Ueber das Vorkommen der Oxalsäure im pathologischen Harn hat besonders *Beneke* sehr viele Untersuchungen angestellt, die von nicht geringem Interesse sind. *(Beneke, der phosphors. und oxals. Kalk. Göttingen, 1850.)*

B. *Miscroscopisches Verhalten.* Künstlich dargestellter oxalsaurer Kalk, wie man ihn durch Fällung eines Kalksalzes mit oxal-

saurem Ammoniak etc. erhält, erscheint unter dem Microscop in vollkommen amorphen Massen, in denen nicht eine Spur von Krystallisation zu bemerken ist. Scheidet er sich jedoch aus dem Harn als Sediment ab, so zeigt er ausgezeichnet characteristische Formen, die mit Leichtigkeit zu erkennen sind. Die Krystalle des oxalsauren Kalks erscheinen nämlich in Form kleiner zierlicher glänzender, vollkommen durchsichtiger, das Licht stark brechender, scharfkantiger Quadratoctaëder, die mit Briefcouverten eine grosse Aehnlichkeit haben; unter diesen finden sich jedoch auch zuweilen einige sehr spitze. Ferner beschreibt *Beneke* in der oben citirten Schrift eigenthümliche sanduhrförmige Krystalle und andere, die als quadratische Säulchen mit pyramidalen Endflächen erscheinen. *(Beneke, Taf. I, Fig. 4 bis 10.) (Funke, Taf. I, Fig. 1,) Taf. I, Fig. 3.*

Aus nicht sedimentirendem Harn lassen sich leicht sehr schöne Oxalatkrystalle abscheiden, wenn man ihn mit einer verdünnten Lösung von oxalsaurem Ammoniak ohne Umrühren überschichtet; ich habe mir auf diese Art eine grosse Menge der schönsten Formen künstlich dargestellt. — Interessant ist das Verhalten des oxalsauren Kalks zu saurem phosphorsauren Natron. Versetzt man eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron so lange mit officineller Phosphorsäure, bis ein Tropfen der Mischung durch Chlorbaryumlösung nicht mehr getrübt wird, ein Beweis, dass also die Flüssigkeit nur noch saures phosphorsaures Natron enthält, so kann man ihr jetzt tropfenweise verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und oxalsaurem Ammon zumischen, ohne dass Trübung und Ausscheidung von Kalkoxalat eintritt. Fügt man dieser, auch nach längerem Stehen noch vollkommen klaren Lösung darauf vorsichtig tropfenweise sehr verdünnte Natronlauge zu, so scheidet sich nun nach einiger Zeit der gelöste oxalsaure Kalk in sehr schönen regelmässigen Krystallen aus. — Auch die saure Lösung, die man durch Kochen von Harnsäure mit phosphorsaurem Natron erhält, kann Kalkoxalat in Lösung halten und liefert nach dem Verdunsten neben krystallisirtem harnsauren Natron oft sehr schöne Quadratoctaeder von Kalkoxalat.

Die Krystalle sind in Wasser unlöslich, von Essigsäure und Oxalsäure werden sie ebenfalls kaum angegriffen, von stärkeren Mineralsäuren aber leicht gelöst.

C. *Chemisches Verhalten.* Die reine Oxalsäure krystallisirt mit 3 At. Wasser in farblosen rhombischen Prismen, schmeckt und reagirt sehr sauer und verwittert an warmer Luft. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

2. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 150—160° sublimirt das Oxalsäurehydrat unzersetzt in spiessigen Krystallen, zerfällt aber bei 170° in Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Ameisensäure. Erhitzt man dagegen Oxalsäure mit einer gleichen Menge syrupdicken Glycerins und wenig Wasser, so geht sämmtliches bei der Zersetzung der Oxalsäure auftretende Kohlenoxydgas in Ameisensäure über

$$2(C_2\ O_3\ HO) + 4HO = 2CO_2 + 4HO = C_2\ H_2\ O_4$$

3. Die oxalsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden gehen beim Glühen in kohlensaure ohne eigentliche Abscheidung von Kohle über; so geht der oxalsaure Kalk beim Abdampfen des Harns und Glühen des Rückstandes in kohlensauren über, und findet sich als solcher in der Asche.

4. Lösliche Baryt- und Kalksalze geben mit Oxalsäure amorphe Niederschläge von oxalsaurem Baryt und Kalk, die in stärkeren Säuren leicht löslich sind.

5. Kocht man eine Goldauflösung mit Oxalsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und das Gold schlägt sich als schwarzes Pulver metallisch nieder.

6. Erwärmt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt die Oxalsäure in Kohlenoxydgas und Kohlensäure, die unter Aufbrausen entweichen.

7. Versetzt man eine erwärmte Auflösung von Oxalsäure, die etwas freie Salz- oder Schwefelsäure enthält, mit übermangansaurem Kali, so wird sie dadurch vollkommen zu Kohlensäure oxydirt, die unter Brausen entweicht, während die Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird.

D. *Erkennung.* Da die Oxalsäure im Harn immer nur an Kalk gebunden vorkommt, so ist sie durch die so characteristischen Krystallformen des oxalsauren Kalks in allen Fällen sehr leicht zu erkennen. Wichtig ist besonders die eigenthümliche Briefcouvertform, die keine Verwechselung mit anderen Sedimenten möglich macht.. Die einzige Möglichkeit wäre vielleicht mit Kochsalz, doch abgesehen davon, dass letzteres nie in Sedimenten vorkommt, so ist es auch durch seine Löslichkeit in Wasser hinlänglich vom Kalkoxalat unterschieden. Ferner kommen zuweilen grössere Formen des oxalsauren Kalks vor, die einige Aehnlichkeit mit den gleich zu beschreibenden Krystallen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia haben, allein die Löslichkeit dieses Doppelsalzes in Essigsäure, worin der oxalsaure Kalk bekanntlich unlöslich ist, so wie ein genaueres microscopisches Beobachten lassen eine Verwechselung nicht zu.

Ist ferner ein Harn sehr sauer, so scheiden sich die Kalk-

oxalatkrystalle, die, wie oben angeführt selbst in einer Lösung von saurem phosphorsauren Natron in ziemlicher Menge löslich sind, leichter aus, wenn man die freie Säure beinahe sättigt und den Harn einige Zeit ruhig stehen lässt. Man giebt ihn zu diesem Zweck in ein unten spitz zulaufendes Gläschen, giesst, sobald sich in der Spitze ein Sediment angesammelt hat, die oben befindliche Flüssigkeit ab und bringt nun einen der letzten Tropfen auf das Objectgläschen.

Will man endlich einen nicht sedimentirenden Harn auf Oxalsäure prüfen, so hat man das oben angeführte, von *Lehmann* vorgeschlagene, Verfahren vorzunehmen, wonach das alkoholische Extract mit Aether geschüttelt, und so der aufgelöst gewesene oxalsaure Kalk in schönen Krystallen als Sediment erhalten wird.

§. 39.

Erdphosphate.

Die Sedimente dieser Art bestehen aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. In den seltensten Fällen wird nur eine dieser Verbindungen angetroffen, in den meisten kommen sie heide zu gleicher Zeit vor. Wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit, selbst in sehr schwachen Säuren, können sie sich in einem sauren Harn nicht bilden, sondern erscheinen immer nur, wenn der Harn entweder schon in der Blase oder ausserhalb derselben in die alkalische Harngährung übergegangen ist.

1. *Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.* Dieses Sediment findet sich im normalen Harn nicht, erscheint aber immer in ausgezeichnet schönen Krystallen, sobald der Harn alkalisch wird. In einigen Krankheiten, bei tiefer liegenden Blasen- oder Rückenmarksleiden, finden sich oft ganze Sedimente, die aus diesen Krystallen bestehen. In einem diabetischen Harn fand *Lehmann* ein glänzend weisses Sediment, das ohne Spur von Kalk nur aus dem Ammoniak-Magnesiaphosphat bestand.

Die Krystalle dieser Doppelverbindung (Tripelphosphat) sind immer durch ihre ausgezeichneten Formen sehr leicht zu erkennen. Die am häufigsten vorkommenden Gestalten sind Combinationen des rhombischen verticalen Prismas, die mit Sargdeckel grosse Aehnlichkeit haben. *Taf. II, Fig. 3., Fig. 5.,* In heissem Wasser sind die Krystalle unlöslich, verschwinden aber mit Leichtigkeit durch Essigsäure, wodurch sie sich von ähnlichen Formen des oxalsauren Kalks unterscheiden. Von Alkalien werden sie nicht angegriffen.

2. *Phosphorsaurer Kalk.* Stellt als Sediment ein amorphes, das Licht stark brechendes Pulver dar. Der phosphorsaure Kalk ist in Wasser unlöslich, löslich jedoch in Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder amorph gefällt. Er erscheint ebenfalls nur im neutralen oder alkalischen Harn.

Erkennung. Das Auffinden der Erdphosphate, besonders der erst genannten, ist in keiner Art schwierig, da sowohl ihr Vorkommen, als auch ihr microscopisches und chemisches Verhalten sie hinlänglich characterisirt. Sollten sie mit anderen Sedimenten gemengt vorkommen, so dienen uns folgende Puncte als Unterscheidungszeichen: harnsaure Salze lösen sich mit Leichtigkeit in heissem Wasser auf, dagegen sind beide Phosphate darin unlöslich. Oxalsaurer Kalk, der in einzelnen Formen wohl mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia verwechselt werden kann, ist in Essigsäure unlöslich, wovon letztere mit Leichtigkeit aufgenommen wird. Freie Harnsäure dürfte wohl neben Erdphosphaten nie vorkommen, jedoch ist die Harnsäure auch durch ihre Krystallform, sowie durch ihre Löslichkeit in Alkalien leicht und sicher zn erkennen. Die Murexid-Reaction würde endlich jeden Zweifel beseitigen.

§. 40.

Cystin.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	30,00
	Wasserstoff	5,00
	Stickstoff	11,66
	Schwefel	26,67
	Sauerstoff	26,67
		100,00

Formel: $C_6\ H_6\ N\ S_2\ O_4$.

A. *Vorkommen.* Das Cystin wurde zuerst in einem Harnsteine entdeckt, jetzt hat man gefunden, dass neben solchen Concrementen sich auch oft im Harn Cystin aufgelöst findet und sich daraus durch Essigsäure präcipitiren lässt; endlich findet es sich dann noch als Sediment gemengt mit harnsaurem Natron. Selten ist das Auftreten des Cystin als Harnstein immer, denn unter 129 hat man nur 2 cystinhaltige beobachtet. *(Taylor.)* In neuester Zeit fand Cloëtta das Cystin auch im Safte der Nieren neben Inosit und Hypoxanthin. *Scherer* entdeckte es kürzlich einmal in der Leber.

Julius Müller (Archiv d. Pharmac. März 1852, p. 228) beschreibt einen cystinhaltigen Harnstein, der durch Operation aus

der Harnblase eines 6½jährigen Knaben genommen war. Der Harn dieses Knaben, vor der Operation nur in kleiner Menge erhalten, war alkalisch sedimentirend, das Sediment reich an Schleimkörperchen, frei von Harnsäure und Erdphosphaten; aufgelöst fand sich nur wenig harnsaures Natron, dagegen viel Chlornatrium. Der Harnstein selbst wog 268¾ Gran und enthielt 55,55% Cystin. Gleich nach der Operation reagirte der Harn sauer, hatte ein schleimiges Sediment und enthielt weniger Harnsäure und Erdphosphate, als normaler Harn. Acht Wochen später aber stellte sich die alkalische Reaction wieder ein, er enthielt viel Kochsalz und Harnstoff, aber nur Spuren von Harnsäure. Beim ruhigen Stehen setzte er ein Sediment von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und Cystin ab, welches nach Entfernung des Talkerdesalzes mit Essigsäure, unter dem Microscop leicht an seiner Krystallform zu erkennen war. Auch der filtrirte Harn gab nach Zusatz von Essigsäure binnen 24 Stunden einen Niederschlag, der, in Ammoniak gelöst, beim Verdunsten die ausgezeichneten microscopischen Tafeln des Cystins hinterliess. Es folgt hieraus, dass auch nach der Operation die Cystinerzeugung im Harn des Knaben fortdauerte.

Interessante Beobachtungen über Cystinbildung machte *Toel**) in neuester Zeit an zwei Mädchen in Bremen, von welchen dieser merkwürdige Körper in Folge eines Nierenleidens (Nephritis calculosa) theils in Auflösung, theils als Sediment mit dem Harn perpetuirlich entleert wurde. Die Menge des ausgeschiedenen Cystins betrug durchschnittlich bei jedem 1,4 Grm. in 24 Stunden.

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Cystin krystallisirt unter dem Microscop in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättern oder Prismen. Da jedoch zuweilen die Harnsäure auch in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, so darf man sich auf die microscopische Untersuchung allein nicht verlassen, sondern muss ein solches Sediment chemisch noch näher prüfen. *(Taf. III, Fig. 4.)*

C. *Chemisches Verhalten.* Das Cystin ist neutral, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich jedoch in Mineralsäuren und Oxalsäure, mit denen es salzartige, leicht zersetzbare Verbindungen eingeht. Essigsäure und Weinsäure lösen es nicht auf.

2. Erwärmt man Cystin mit Salpetersäure, so löst es sich unter Zersetzung auf und hinterlässt beim Verdunsten eine rothbraune Masse, die mit Ammoniak keine Murexid-Reaction giebt.

3. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt das Cystin nicht, entzündet sich aber und verbrennt mit blaugrüner Flamme unter Entwickelung eines scharfen, sauren, Blausäure-ähnlichen, charac-

*) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 96, pag. 24 f.



teristischen Geruchs. Bei der trocknen Destillation giebt es unter Zurücklassung einer porösen Kohle Ammoniak und ein stinkendes Oel.

4. Aetzende und kohlensaure fixe Alkalien, sowie Aetzammoniak lösen Cystin mit Leichtigkeit auf, kohlensaures Ammoniak aber nicht. Aus seiner sauren Lösung fällen wir es daher immer mit kohlensaurem Ammoniak, dagegen aus alkalischer durch Essigsäure.

5. Kocht man Cystin mit Kalilauge, in der man zuvor Bleioxyd aufgelöst hat, so scheidet sich eine reichliche Menge von Schwefelblei aus. *(Liebig.)*

6. Kocht man Cystin mit Aetzlauge, so entwickelt sich Ammoniak und ein mit blauer Flamme brennbares Gas.

D. *Erkennung.* Das Cystin ist besonders durch seine Krystallform, seine Löslichkeit in Mineralsäuren und Alkalien, sowie durch sein Verhalten zu Salpetersäure und beim Erhitzen characterisirt. *Liebig* hat zu seiner Erkennung noch die Reaction mit Aetzkali und Bleioxyd angegeben, woraus sich beim Kochen mit Cystin eine reichliche Menge von Schwefelblei abscheidet. Man muss sich aber bei Anstellung dieser Reaction erinnern, dass auch andere schwefelhaltige Körper, Albumin, Fibrin etc., ein gleiches Verhalten zeigen, daher man sich immer erst von der Abwesenheit dieser überzeugen, und die etwa vorhandenen zuvor entfernen muss.

Von beigemischten phosphorsauren Erden und harnsauren Salzen lässt sich das Cystin leicht durch Kochen und Behandlung mit Essigsäure trennen, da dasselbe sich weder in siedendem Wasser, noch Essigsäure löst, erstere dagegen dadurch in Lösung gebracht werden. Harnsäure, die, wie angegeben, zuweilen auch in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, ist durch ihre Murexid-Reaction hinlänglich characterisirt, da Cystin, auf gleiche Art behandelt, eine rothbraune Masse zurücklässt.

§. 41.

Tyrosin.

(Vergleiche §. 34.)

Städeler und *Frerichs* bemerkten im Harn einer an acuter Leberatrophie leidenden Frau nach einigem Stehen ein grünlichgelbes krystallinisches Sediment, das sich nach geringem Verdunsten des Harns noch bedeutend vermehrte. Dasselbe wurde mit verdünntem Ammon ausgezogen und die aus der Lösung zuerst anschliessenden Krystalle als Tyrosin erkannt. In der Mutterlauge blieb ein anderer löslicherer, wahrscheinlich mit dem Tyro-

sin homologer Körper, dessen Stickstoffgehalt nicht wie beim Tyrosin 7,73% sondern 8,83% betrug.

Organisirte Sedimente.

§. 42.

Schleim und Epithelien.

Der thierische Schleim ist bekanntlich das Absonderungsproduct der Schleimhäute und enthält die abgestossenen Zellen derselben, die Epithelialzellen, suspendirt. Ein jeder Harn enthält solchen Schleim, der von der inneren Schleimhaut der Blase herrührt und sich in der Ruhe sehr bald, als wolkenartig erscheinende Flocken, abscheidet. Filtrirt man solchen Harn, so bleibt der Schleim meistens in einzelnen durchsichtigen farblosen Klumpen auf dem Filter zurück, schrumpft dann zusammen und bildet einen firnissartigen, glänzenden Ueberzug. Durch Alkohol lässt sich der Schleim als ein faseriges Gerinnsel fällen, das dieselben Reactionen wie Albumin etc. zeigt; es wird wie dieses durch Behandlung mit Salpetersäure gelb und löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe auf.

In dem schleimigen Sediment eines normalen Harns findet man unter dem Microscop neben den deutlich kernhaltigen Epithelialzellen der Blasenwand etc. die sogenannten Schleimkörperchen als runde stark granulirte ein oder mehrkernige Zellen, die durch kein wesentliches Merkmal von den farblosen Zellen des Blutes, den Lymph- Chylus- und Eiterkörperchen unterschieden sind. *(Taf. I, Fig. 4, 5 u. 6. Taf. II, Fig. 1, 2 u. 3. Taf. III, Fig. 3.)*

Schon bei leichten Reizungen der Blasenschleimhaut ist ihre Menge oft bedeutend vermehrt.

Bei Gonorrhöen pflegen die aus der Urethra entprossenenen Schleimkörperchen sich von denen der Harnblase durch ihre Grösse und ihr glashelles, wenig granulirtes, Ansehen zu unterscheiden. Oft findet man aber auch nach Gonorrhoe längliche Schleimpfropfen, die unter dem Microscop aus eng aneinander gelagerten Schleimkörperchen zusammengesetzt sich zeigen.

Im sauren Harn begleiten die Sedimente von harnsaurem Natron oft Schleimgerinnsel, die in schmäleren und breiteren gewundenen Streifen erscheinen und aus reihenförmig geordneten, äusserst feinen Puncten und Körnchen bestehen. *Taf. II., Fig. 2.* Aber auch im alkalischen Harn neben den Sedimenten der Erdphosphate findet man Schleimkörperchen, die ziemlich klein, stark contrahirt und granulirt sind, und meist mit ihren Rändern zu grösseren panzerähnlichen Gruppen vereinigt sind. *(Taf. II, Fig. 3.)*

Endlich begleiten sie auch noch die gleich zu beschreibenden eigenthümlichen Harncylinder, mit denen die im sauren Harn sich nicht selten findenden, oben beschriebenen Schleimgerinsel leicht verwechselt werden können. (Siehe §. 45. Harncylinder und die dazu gehörigen Abbildungen.)

Schliesslich möge noch einmal daran erinnert werden, dass nach *Scherer's* Untersuchungen der Schleim die erste Ursache der Harngährung ist. Es spricht dafür noch der Umstand, dass man durch Entfernung des Schleims, also entweder durch Abfiltriren oder durch Zusatz von Alkohol, die Säurebildung (wenigstens auf längere Zeit) unterbrechen kann. Ferner entwickeln sich im sauren Harn nach und nach in dem schleimigen Sedimente, und, wie es scheint, auch aus diesem selbst, microscopische Fadenpilze von sphärischer Form mit deutlichem excentrischen runden Kern, die sich ganz in derselben Art wie Hefepilze zu bilden scheinen; verliert der Harn endlich seine saure Reaction, so finden sich diese vegetabilischen Producte auch auf der Oberfläche, und lassen sich in dem bekannten irisirenden Häutchen neben unzähligen Vibrionen und Monaden leicht auffinden.

§. 43.

Blut.

Das Auftreten von Blut im Harn ist eine nicht gar seltene Erscheinung, und auch die Erkennung desselben unterliegt keinen besonderen Schwierigkeiten. Für unseren Zweck sind die Blutkörperchen, und besonders deren microscopisches Verhalten, von besonderer Wichtigkeit, da durch ihre Auffindung im Harn immer ein Blutgehalt dargethan wird. Wir finden sie häufig schon bei leichteren Entzündungen der Nieren und Harnwege, besonders aber in fast allen Stadien der Bright'schen Nierendegeneration, wo sie die unten zu beschreibenden Harncylinder häufig begleiten.

A. *Microscopisches Verhalten.* Die normalen Blutkörperchen sind kleine runde Zellen, angefüllt mit einem wahrscheinlich flüssigen Inhalt, dem Haematin und Globulin. Unter dem Microscop gesehen, haben sie eine, mit keinem anderen Gebilde zu verwechselnde Form; sie erscheinen uns hier als dicke, kreisrunde, schwach biconcave Scheiben, mit abgerundeten Rändern, die aus einer farblosen Umhüllungsmembran und einem roth oder, bei durchfallendem Lichte, gelb gefärbten, zähflüssigen Inhalt bestehen. Einen eigentlichen Kern haben diese Blutkörperchen nicht, sondern nur wenige derselben zeigen in der concaven Mitte ein nicht scharf begrenztes lichtes Körnchen; dabei sind sie aber meistens geldrol-

lenartig aneinander gereiht. Ihre Grösse beträgt beim Menschen circa 0,00752 MM. *Taf. III, Fig. 3.* Die normalen Formen erleiden jedoch, durch die Gegenwart mancher Alkalisalze und anderer Körper, eigenthümliche Modificationen und Veränderungen, die gerade für unseren Zweck von besonderer Wichtigkeit sind.

1. *Blutkörperchen beim Behandeln mit Wasser.* Je nach der Menge des Wasserzusatzes und der Zeit der Einwirkung erleiden die Blutkörperchen verschiedene Umwandlungen, die *Taf. III. Fig. 2.*. von links nach rechts fortschreitend, abgebildet sind. Die erste Folge der Wassereinwirkung ist, dass sich die einzelnen Zellen aufblähen, sie nehmen dabei eine mehr linsenförmige Gestalt an und werden endlich sphärisch; dies geschieht, indem sich ihre centrale Depression ausgleicht und nach und nach vorwölbt, womit dann eine Verringerung des Querdurchmessers der einzelnen Scheiben nothwendig verbunden ist. Die Körperchen erscheinen uns nun kleiner, der Centralschatten verschwindet nach und nach, wofür aber am Rande ein Kugelschatten hervortritt. Dauert die Wassereinwirkung länger, so werden die Zellen immer matter und blasser, endlich erscheinen sie uns noch als dünne hyaline Bläschen, die bald ganz verschwinden und unsichtbar werden.

2. *Blutkörperchen beim Behandeln mit Salzlösungen.* Uebergiesst man normale Blutkörperchen mit einer concentrirten Lösung eines Mittelsalzes, z. B. Glaubersalz, so erleiden sie ziemlich schnell eine starke Contraction, die sich unter dem Microscop hauptsächlich durch das stärkere Hervortreten der centralen Depression zu erkennen giebt; der Schatten, welcher dieselbe andeutet, reicht näher an den Rand der Scheiben, als bei normalen Blutkörperchen. Die Ränder sind meistens nicht mehr kreisrund; sondern grösstentheils mehr oder weniger verzerrt, oblong, eckig, meistens auch nicht glatt, sondern gekerbt oder gezackt. Versetzt man ferner Blutkörperchen, die durch Einwirkung von Wasser unsichtbar geworden sind, mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz, so werden dieselben wieder sichtbar, erscheinen uns aber nun in den eben beschriebenen verzerrten, eckigen und zackigen Formen. *(Funke, Taf. IX, Fig. 3.) Taf. III, Fig. 2 unten rechts.*

3. Aetzende Alkalien, sowie mehrere organische Säuren, als z. B. Essigsäure, blähen die Blutkörperchen stark auf, machen sie verzerrt und zerstören sie mehr oder weniger schnell.

Die organische, gefärbte Materie, die den Hauptinhalt der rothen Blutzellen bildet, kann unter gewissen einfachen äusseren Verhältnissen bei dem entleerten Blute jedes Thieres in Krystall-

form übergeführt werden, die Funke mit dem Namen Hämatokrystallin belegt. *(Funke Taf. X. Fig. 1—6.)*

B *Erkennung.* Enthält ein Harn Blut, so finden wir die Blutkörperchen in den meisten Fällen nicht mehr in ihrer normalen Gestalt. Ist der Harn sauer, so halten sie sich ziemlich lange unversehrt, höchstens werden sie etwas gezackt, gewöhnlich aber sind sie aufgequollen und nähern sich der sphärischen Form. Ihre Farbe ist lichter wie im normalen Zustande, dabei sind sie aber immer noch scharf contourirt, aber nicht mehr rollenförmig aneinander gereiht. Alle diese Veränderungen sind wohl nach den oben beschriebenen Modificationen, dem Wasser- und Salzgehalt des Harns zuzuschreiben. *Taf. I Fig. 6, Taf. III Fig. 1.*

Gelingt es aber nicht mehr, mittelst des Microscops Blutkörperchen, oder wenigstens ihre Rudimente aufzufinden, so muss die Chemie einschreiten, der aber nur sehr schwache Mittel zu Gebote stehen. Sind die Blutkörperchen zerstört oder aufgelöst, so hat der Harn gewöhnlich eine mehr oder weniger braunrothe Farbe und ist durch die Gegenwart des Blutes auch immer albuminhaltig. Beim Erhitzen, unter vorsichtigem Zusatz von Essigsäure, erhalten wir daher ein Coagulum von meistens braunrother, nach dem Trocknen fast schwarzer Farbe. Behandeln wir ein solches getrocknetes und gepulvertes Coagulum mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so wird dieser, sobald Haematin zugegen war, eine mehr oder weniger rothe oder rothbraune Farbe annehmen, und nach dem Verdampfen und Glühen eine eisenhaltige Asche zurücklassen. Obgleich aber normaler Harn nach §. 15 auch Eisen enthält, so kann doch die Gegenwart desselben in einer so bereiteten alkoholischen Lösung wohl nur von vorhanden gewesenem Blute herrühren, besonders wenn das übrige Aussehen des Harns für die Gegenwart des letzteren spricht. Ein Eisengehalt der direct dargestellten Harnasche, darf jedoch nie als Beweis von vorhanden gewesenem Blut angesehen werden.

§. 44.

Eiter.

Bei dem Vorkommen von Eiter im Harn ist es ebenfalls nur das Microscop, welches eine sichere Erkennung zulässt, da die Chemie hier noch weniger als beim Blute eine entscheidende Antwort geben kann. Ueber das Vorkommen des Eiters im Harn lässt sich wenig Allgemeines sagen; der sogenannte chylöse Harn oder Milchharn verdankt nach *Lehmann* seine Eigenthümlichkeiten nicht einem Fettgehalt, sondern einer grossen Menge darin suspendirter Eiterkörperchen.

A. *Microscopisches Verhalten.* Die normalen Eiterkörperchen erscheinen uns unter dem Microscop als runde, blasse, matt granulirte Bläschen von variabeler Grösse. Besonders wichtig ist, dass bei ihnen meistens ein deutlicher Kern wahrzunehmen ist, der bei vielen einfach, bei anderen aber verschieden gespalten und geformt erscheint. *(Taf. III, Fig. 3.)* Nicht alle Eiterkörperchen zeigen scharfe Contouren, sondern bei vielen sind dieselben nur matt und erscheinen wie verwaschen.

1. *Eiterkörperchen beim Behandeln mit Wasser.* Verdünnt man frischen Eiter mit destillirtem Wasser stark, so sieht man alsobald die Körperchen stark aufquellen und äusserst blass und zartrandig werden; ihre granulirte Oberfläche verschwindet dabei meistens, dagegen treten die Kerne deutlicher hervor, ausser denen man noch kleine, dunkle, punctförmige Körnchen beobachtet. An den Körperchen der Mundschleimhaut lassen sich diese Veränderungen sehr leicht und gut studiren; deren einfacher, meist linsenförmiger Kern bei Zusatz von Wasser sehr deutlich hervorzutreten pflegt. *(Funke, Taf. XI, Fig. 4.)*

2. *Eiterkörperchen beim Behandeln mit Essigsäure.* Lassen wir verdünnte Essigsäure oder eine andere organische Säure, sowie auch stark verdünnte Mineralsäuren auf Eiter einwirken, so quellen die Körperchen so auf, dass sie zuweilen das Doppelte ihrer ursprünglichen Grösse annehmen, ihre Oberfläche verliert dabei das granulirte Ansehen, die Hüllen selbst werden äusserst hyalin und platzen nicht selten, so dass man hier und da bei guter Beleuchtung noch ihre zackigen und zerrissenen Ueberreste unterscheiden kann. Die schon vorher bemerkten Kerne treten sehr deutlich hervor und zwar in verschiedener Form und Zahl, theils als einfache runde, längliche, linsen- und hufeisenförmige, theils als doppelte oder drei- und vierfache in verschiedenen Gruppirungen, wie sie durch Spaltung der einfachen entstehen. *(Funke, Taf. XI, Fig. 3. Taf. VIII, Fig. 6.) Taf. III Fig. 3* obere Hälfte.

3. *Eiterkörperchen beim Behandeln mit Glaubersalzlösung.* Durch eine concentrirte Auflösung von Glaubersalz, so wie eines ähnlichen Alkalisalzes, verschwinden die scharfen Ränder der Eiterkörperchen schnell sie werden dabei sehr contrahirt, so dass die ursprünglichen normalen Formen nun verzerrt, eckig, gekerbt, gezackt und so stark granulirt werden, dass sie wie mit einzelnen Körnchen besetzt erscheinen, ohne Hervortretung eines sichtbaren Kerns. Setzt man jedoch eine Salzlösung einem Eiter zu, in dem die Kerne durch Behandlung mit Essigsäure sichtbar gemacht waren, so zieht sich die durch Einwirkung der Säure ausgespannte Hülle wieder zusammen, die Kerne werden unsichtbar und das ganze Körper-

chen sehr verzerrt. Umgekehrt werden durch Säuren in einem Eiter, der mit einer Salzlösung in Berührung gewesen ist, die Kerne selbst bei starker Verdünnung selten wieder sichtbar. Haben wir daher Eiter im Harn, wo er ja der Einwirkung von Salzen ausgesetzt ist, so gelingt es meistens nicht, durch Zusatz von Essigsäure etc. die Kerne erkennbar zu machen. *(Funke, Taf. XI, Fig. 4.)*

4. *Aetzende Alkalien* wirken schnell zerstörend auf die Eiterkörperchen ein, wobei jedoch eine vollkommene Lösung nicht erfolgt. Die Körperchen bleiben häufig noch kurze Zeit sichtbar, verschwinden aber sicher auf Zusatz von Wasser und lassen nur einen gallertartigen Rückstand, in dem man einzelne hellere oder dunklere Pünctchen erkennen kann.

B. *Erkennung.* Die Auffindung des Eiters im Harn beschränkt sich lediglich auf die Erscheinungen unter dem Microscop, da der Chemie keine Mittel zu ihrer Characterisirung zu Gebote stehen. Erstere sind im Obigen ausführlich angegeben, und es ist besonders ihr Verhalten zu Essigsäure, so wie ihre granulirte Oberfläche, die sie von Blutkörperchen unterscheidet. *Taf. I Fig. 6, Taf. II Fig. 3.*

§. 45.
Harncylinder.

Bei manchen Krankheiten, besonders aber in der Bright'schen Nierendegeneration, bemerkt man unter dem Sediment des Harns eigenthümliche schlauchförmige oder cylindrische Körper, die schon lange Gegenstand der Beobachtung gewesen sind. Dieselben sind nach ihrer Textur mehr oder weniger verschieden, wesshalb *Lehmann* hiernach drei verschiedene Arten unterscheidet:

1. Schläuche, welche aus dem Epithelialüberzug der Bellini'schen Röhrchen selbst zu bestehen scheinen; diese finden sich bei fast jeder entzündlichen Reizung der Nieren und bilden regelmässige Schläuche, an welchen die kleinen Zellen und Zellenkerne fast honigwabenförmig gruppirt erscheinen. *(Taf. I. Fig. 4.)*

2. Schläuche, die aus frischem Exsudat zu bestehen scheinen, das sich in den Bellini'schen Röhrchen gebildet, und deren Form beibehalten hat. Diese Cylinder bilden granulirte Stückchen, die häufig mit Blut- und Eiterkörperchen bedeckt sind. Sie scheinen aus Faserstoff zu bestehen, wenigstens spricht ihre leichte Auflöslichkeit in Alkalien dafür, wobei dann die eingeschlossenen Blut- und Eiterkörperchen theils zerstört, theils in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. In der Bright'schen Krankheit finden sie sich immer. *(Frerichs, die Bright'sche Krankheit.) Taf. I, Fig. 6.*

3. Endlich bemerkt man zuweilen noch Schläuche, die aus hohlen Cylindern mit so hyalinen Wänden bestehen, dass man sie

nur mit Mühe unter dem Microscop von der umgebenden Flüssigkeit unterscheiden kann. Sie sind häufig zusammengefallen, bilden Falten und erscheinen wie um ihre Axe gewunden. In der chronischen Form der Bright'schen Krankheit kommen sie gewöhnlich nur vereinzelt vor *(Lehmann). Taf. I, Fig. 5.*

§. 46.

Spermatozoiden.

Die Spermatozoiden erscheinen unter dem Microscop als sphärische, oder dieser Form sich annähernde, Elemente mit einem deutlich unterscheidbaren, meist spitzig zulaufenden kürzeren oder längeren Schwanze und scheinbar spontaner Bewegung. Wir finden sie im Harn nach Pollutionen oder Coitus, aber auch im Harn Typhöser hat man sie nicht selten beobachtet.

Das Auffinden der Saamenfäden ist ihrer characteristischen Form wegen, die keine Verwechselung mit irgend einer anderen Materie zulässt, sehr leicht. Dabei sind die Spermatozoiden ausserordentlich schwer zerstörbar, wodurch die Diagnose des Saamens im Harn noch sehr unterstützt wird. Zu ihrer Auffindung ist es nöthig, den Harn wenigstens einige Stunden in einem unten spitz zulaufenden Glase (Champagnerglas) ruhig hinzustellen, da sich die Spermatozoiden alsdann mit dem ausgeschiedenen Schleimflocken zu Boden senken. Durch vorsichtiges Abgiessen entfernt man den grössten Theil der überstehenden Flüssigkeit und bringt einen Tropfen des in der Spitze des Glases sich befindenden Sediments unter das Microscop. Sind Saamenfäden zugegen, so zeigen sie sich in der oben angeführten Froschlarven ähnlichen Form. Zur Beobachtung bedarf man einer 3—500fachen Vergrösserung. In reinem Wasser wie auch Harn, namentlich stark saurem oder alkalischem, verliert sich die Bewegung bald, die Saamenfäden erleiden oft dabei eine eigenthümliche Gestaltveränderung, sie bilden O e s e n, indem der hintere Theil des Fadens schlingenförmig nach vorne umgebogen, oft um den vorderen spiralförmig aufgerollt ist. Bemerkenswerth ist ferner die Beobachtung *Lehmanns*, dass saamenhaltiger Harn ausserordentlich leicht alkalescirt und im schleimigen Sedimente, wenn auch wenig Saamenfäden gefunden werden, eigenthümliche, feine, lamellenartige, sehr durchsichtige Flecken zeigt.

Anhang.

§. 47.

Endlich sind noch einige organisirte Materien anzuführen, die man immer beobachtet, sobald der Harn nicht mehr frisch ist, und die den Vegetabilien oder Infusorien beizuzählen sind. Wie schon

§. 42 beim Schleim angegeben ist, entwickeln sich aus oder in dem schleimigen Sedimente eines sauren Harns microscopische Fadenpilze von sphärischer oder oblonger Form mit deutlichem, excentrischen runden Kern, die sich ganz wie Hefepilze zu entwickeln scheinen. Sie begleiten die Sedimente von harnsaurem Natron im ersten Stadium der sauren Harngährung, später aber freie Harnsäure und auch oxalsauren Kalk. *Taf. II, Fig. 4.*

Wird der Harn durch fortschreitende Zersetzung endlich alkalisch, so bilden sich complicirtere, vegetabilische Organismen; zahlreiche Confervenfäden mit und ohne Sporen beobachtet man, die häufig ein dichtes Gewebe bilden und das ganze Sehfeld bedecken. *(Funke, Taf. XIV, Fig. 4.)*

IV. Zufällige Bestandtheile.

§. 48.

Es umfasst dieser Abschnitt die Veränderungen, welche Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden. Es leuchtet auf den ersten Blick ein, von welcher Wichtigkeit das Studium dieser Veränderungen ist, da es uns eine Einsicht verschafft in die Mannigfaltigkeiten des thierischen Stoffwechsels, in die Maschine des animalischen Organismus. Um jedoch auf diesem Wege zu allgemeinen Resultaten zu gelangen, sind natürlich sehr grosse Reihen von Untersuchungen nöthig, die bis in die kleinsten Specialitäten genau durchgeführt werden müssen, und zwar ist es am besten, wenn organische Körper eingeführt werden, deren chemische Constitution vollkommen bekannt, deren Zersetzungsproducte nach allen Richtungen hin genau erforscht sind, weil man bei diesen aus ihren Veränderungen, die sie im Thierkörper erleiden, Rückschlüsse auf die chemischen Kräfte, die im Organismus, und namentlich im Blute bei der Stoffmethamorphose thätig sind, machen kann. Von allen oxydirenden Mitteln möchte sich zu derartigen Vorversuchen das übermangansaure Kali, wenn es überhaupt auf die fraglichen Körper einwirkt, am besten eignen, da die Oxydation hier ebenso wie im Blute in einer alkalischen Flüssigkeit erfolgt. Mit nicht geringem Erfolg ist dasselbe daher auch in der letzten Zeit benutzt, so namentlich von *Bechamp* zur künstlichen Darstellung des Harnstoffs aus Proteinkörpern. Ebenso gelingt es aus der Harnsäure durch übermangansaures Kali dieselben Producte zu erzielen, die daraus der Thierkörper bei normaler oder mehr oder weniger gestörter Respiration zu erzeugen im Stande ist; diese sind Koh-

lensäure und Harnstoff, oder Kohlensäure Oxalsäure und Harnstoff oder endlich Allantoin*), Kohlensäure, Oxalsäure und Harnstoff. Der Guanin liefert einen ferneren Beleg; im Thierkörper zerfällt es zum grössten Theil in Kohlensäure und Harnstoff; dieselben Körper lassen sich aber auch aus dem Guanin durch übermangansaures Kali neben Oxalsäure und Oxyguanin darstellen.

Wöhler hat in Gemeinschaft mit *Frerichs* diesen Gegenstand zuerst bearbeitet und uns in einer längeren Arbeit seine Resultate mitgetheilt. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65 S. 335. Zeitschrift für Physiologie Bd. 65 S. 305.*

Bevor ich zu den einzelnen Stoffen übergehe, mögen die folgenden Thatsachen erst angeführt werden:

Es versteht sich im allgemeinen von selbst, dass nur diejenigen Stoffe unverändert in den Harn übergehen können; die erstens nicht als Nahrungsmittel dienen, zweitens in Wasser löslich sind und keine Neigung haben, mit den organischen oder unorganischen Materien des Thierkörpers unlösliche Verbindungen einzugehen. Es gelingt daher aus diesen Gründen leicht, die meisten löslichen Alkalisalze unverändert im Harn wieder zu finden. Bieten wir dem Körper jedoch einen nicht oxydirten Stoff, der aber Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen, so finden wir ihn oxydirt im Harn wieder; ein solcher ist z. B, das Schwefelnatrium, welches immer als schwefelsaures Natron in den Harn übergeht. Alle Stoffe aber, die mit den Materien des Thierkörpers unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen eingehen, wie z. B. die meisten Metalle mit den Proteinstoffen, erscheinen nur dann im Harn wieder, wie *Orfila* gefunden hat, wenn sie in sehr grossen Mengen dem Thierkörper gereicht werden.

Viele organische Stoffe sehen wir ferner, wie schon oben bemerkt, beim Durchgang durch den Körper dieselben Veränderungen erleiden, die wir künstlich mit ihnen vornehmen können. Andere werden wieder so vollkommen oxydirt, dass es nicht gelingt, sie oder ihre Zersetzungsproducte im Harn nachzuweisen; dagegen geben wieder manche Sauerstoff ab und erscheinen als niedere Oxydationsstufen im Harn.

Endlich ist noch die Länge der Zeit zu bemerken, die ein Stoff gebraucht, um in den Harn überzugehen. Es lässt sich in der Regel annehmen, dass leichtlösliche Substanzen schnell wieder aus dem Körper durch den Harn entfernt werden, jedoch scheint auch die Individualität einigen Einfluss hierauf auszuüben; so hat

---

*) Städeler fand, wie bereits oben angeführt, Allantoin bei gestörter Respiration im Harn.

Lehmann beobachtet, dass nach einer Gabe von 10 Gran Jodkalium, bei manchen Personen schon nach 24 Stunden keine Spur von Jod mehr im Harn gefunden werden konnte, bei anderen aber oft noch nach 3 Tagen.

Wir wollen das Verhalten der einzelnen Stoffe im Thierkörper jetzt betrachten:

I. Anorganische Körper.

A. *Salze der schweren Metalle.* Da die Salze der schweren Metalle mit vielen thierischen Stoffen, namentlich Proteinkörpern schwerlösliche Verbindungen eingehen, so erscheinen sie nur dann in dem Harn wieder, wenn sie den Organismus in grossen Dosen gereicht werden. *Orfila* fand daher Antimon, Arsen, Zink, Gold, Silber, Zinn, Blei und Wismuth nach starken Gaben im Harn wieder, während sie sonst nur in der Leber und deren Secreten, also auch in den festen Excrementen aufgefunden werden können, wenn sie in relativ kleinen und öfter wiederholten Gaben gereicht werden. Eisen lässt sich nach innerlichem Gebrauche oft mit den gewöhnlichen Reagentien unmittelbar im frischen Harn entdecken, in anderen Fällen wieder nur in geringen Mengen in der Asche des Harnrückstandes (*Lehmann*). Jod geht als Jodnatrium in den Harn über.

B. *Salze der Alkalien.*

1. Kohlensaure Alkalien erscheinen immer als solche im Harn wieder, obgleich ein Theil durch die freie Säure des Magensaftes gesättigt sein muss. Sie machen den Harn entweder neutral oder alkalisch. — Freie Kohlensäure, moussirende Weine, Bier, doppelt kohlensaure Alkalien bedingen eine vermehrte Ausscheidung von Kalkoxalat und zu gleicher Zeit steigt auch der Gehalt an freier Kohlensäure im Harn.

2 Das Ammoniak der Ammoniaksalze geht meistens unverändert in den Harn über. Ich habe hierüber Versuche mit einem jungen Mann von 20 Jahren angestellt, der im Durchschnitt von 12 Bestimmungen in 24 Stunden 0,6137 Grm. Ammoniak, entsprechend, 1,9305 Grm. Salmiak entleerte. Von einer Lösung, die in 10 C.C. genau 2 Grm. Salmiak enthielt, wurden Abends 10 C.C. mit einem Glase Wasser eingenommen, der Harn genau von 24 Stunden gesammelt und zur Analyse abgeliefert. Die Versuche wurden 5 Tage lang fortgesetzt und während dieser Zeit, wenn wir die oben angeführte Menge als normal in Abzug bringen, 9,957 Grm. Salmiak statt der eingenommenen 10 Grm. wieder ausgeschieden. (Siehe meine Arbeit *Journ. f. pract. Chemie, Band 64 pag 281.)* Ob nun ein Theil der eingenommenen Ammonsalze im

Körper wirklich zu Salpetersäure, wie *Bence Jones* angiebt, oxydirt wird, müssen wir vorläufig dahin gestellt sein lassen. Jedenfalls sind die Einwürfe, die *Lehmann* gegen diese Annahme macht, nicht ganz begründet, denn schwefelige Säure ist nicht im Stande, Jodwasserstoff zu zertetzen und kann also auch nicht die Bildung von Jodamylum veranlassen. Wendet man zur Abscheidung der etwa vorhandenen Salpetersäure englische Schwefelsäure bei der Destillation an, so hat man dieselbe vorher aufs Sorgfältigste von den nie fehlenden Stickstoffverbindungen zu befreien, widrigenfalls von letzteren die Salpetersäure-Reaction herrühren kann.

3. Kaliumeisencyanid erscheint reducirt als Kaliumeisencyanür wieder.

4. Rhodankalium geht schnell und selbst nach Anwendung kleiner Mengen in den Harn über.

5. Kieselsaure, chlorsaure und borsaure Alkalien werden im Harn wiedergefunden.

6. Jodkalium geht ebenfalls in den Harn über und lässt sich meistens durch die bekannte Amylumreaction leicht entdecken.

7. Schwefelleber tritt zum Theil als schwefelsaures Salz, zum Theil unverändert wieder aus.

C. *Salze der alkalischen Erden.*

1. Lösliche Barytsalze lassen sich, in ziemlich grossen Dosen genommen, im Harn wiederfinden.

2. Magnesia- und Kalksalze gehen gar nicht oder höchstens nur in sehr geringen Mengen in den Harn über.

II. Organische Körper.

A. *Freie organische Säuren.*

1. Organische Säuren, als Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsteinsäure, Bernsteinsäure, Gallussäure, gehen nach *Wöhler,* sobald sie dem Körper im freien Zustande gereicht werden, unverändert in den Harn über.

2. *Säuren der Benzoesäuregruppe.* Interessant sind die Veränderungen einer Reihe von Säuren im Thierkörper, die man unter dem Namen der Benzoesäuregruppe zusammenfassen kann. — Es ist eine schon ziemlich lang bekannte Thatsache, dass Benzoesäure und auch Zimmtsäure dem Thierkörper innerlich gereicht, als Hippursäure im Harn wiedererscheinen; ebenso geht die Nitrobenzoesäure im Organismus in Nitrohippursäure über und tritt als solche mit dem Harn wieder aus; *Kraut* und *Bertagnini* ist es in der letzteren Zeit auch gelungen von der Toluylsäure und Salicylsäure eine gleiche Veränderung beim Durchgang durch den Organismus nachzuweisen.

Die Umsetzung bei allen diesen Säuren ist eine gleiche, indem sie unter Austritt von 2 Aeq. Wasser die Elemente des Glycocolls ($C_4\ H_5\ N\ O_4$) einfach aufnehmen. Es bildet sich demnach:

1) $C_{14}\ H_6\ O_4 + C_4\ H_5\ N\ O_4 - 2\ H\ O = C_{18}\ H_9\ N\ O_6$
(Benzoesäure) (Glycocoll) (Hippursäure)

2) ($C_{14}\ H_6\ O_6 + C_4\ H_5\ N\ O_4 - 2\ H\ O = C_{18}\ H_9\ N\ O_8$
(Salicylsäure) (Glycocoll) (Salicylursäure)

3) $C_{16}\ H_8\ O_4 + C_4\ H_5\ N\ O_4 - 2\ H\ O = C_{20}\ H_{11}\ N\ O_6$
(Toluylsäure) (Glycocoll) (Tolursäure)

4) $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ N\ O_4 \end{matrix} \right\} O_4 + C_4\ H_5\ N\ O_4 - 2\ H\ O = C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ N\ O_4 \end{matrix} \right\} N\ O_6$
(Nitrobenzoesäure) (Glycocoll) (Nitrohippursäure)

Ausser diesen Säuren liefert der Benzoeäther ebenfalls Hippursäure. Bittermandelöl verwandelt sich dagegen wahrscheinlich zuerst in Benzoesäure und geht als solche dann in Hippursäure über. — Endlich ist noch zu bemerken, dass nach dem Genuss von Benzoesäure dieselbe unverändert von *Lehmann* auch im Schweiss nachgewiesen ist.

Die Uebrigen zur Benzoesäuregruppe gehörigen Säuren, Anissäure, Cumarinsäure und Cuminsäure scheinen nach den damit angestellten Versuchen unverändert in den Harn überzugehen.

Welche Veränderung die Zimmtsäure ($C_{18}\ H_8\ O_4$) im Organismus bei ihrem Uebergang in Hippursäure ($C_{18}\ H_9\ N\ O_6$) erleidet, war bis dahin noch nicht mit Bestimmtheit dargethan, allein die neueren Untersuchungen über die Constitution dieser Säure haben auch diese Frage zur Entscheidung gebracht. *Chiozza* machte bei seinen Arbeiten über die wasserfreien Säuren die Beobachtung, dass die Zimmtsäure durch Einwirkung von Aetzkali sich in Essigsäure und Benzoesäure spalten lässt.

$C_{18}\ H_8\ O_4 + 4\ H\ O = C_4\ H_4\ O_4 + C_{14}\ H_6\ O_4 + 2\ H$
(Zimmtsäure) (Essigsäure) (Benzoesäure)

Hierauf fussend versuchte *Bertagnini* mit glücklichem Resultat die künstliche Darstellung der Zimmtsäure, voraussetzend, dass in ihre Constitution die Atomgruppen der Essigsäure und Benzoesäure eingehen. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Bittermandelöl bei 120—130° wurde darauf die Zimmtsäure künstlich dargestellt. — Es unterliegt nun wohl keinem Zweifel, dass die Zimmtsäure im Organismus ebenfalls in Essigsäure und Benzoesäure zerlegt wird, welch' letztere dann im Harn als Hippursäure erscheint. — Durch die interessanten Versuche von *Kühne* und *Hallwachs* ist der Beweis geliefert, dass die Umwandelung der Benzoesäure etc. in Hippursäure etc. nur bei Gegenwart von Gallenbe-

standtheilen (Glycocoll oder glycocollsaurem Natron) erfolgt. Ich führe aus dieser Arbeit folgende Resultate an:

a, Benzoesäure oder benzoesaures Natron in die Jugular- und Cruralvenen injicirt, gingen bei weitem zum grössten Theil unverändert in den Harn über.

b, Bei Unterbindung der Leber ging durch den Mund eingeführte Benzoesäure unverändert in den Harn über.

c, Bei gleichzeitiger Injection von Benzoesäure und Galle oder glycocollsaurem Natron oder reinem Glycocoll in das Blut, erfolgte eine reichliche Hippursäureabscheidung im Harn. Aus diesem folgt, wie vorauszusehen war, dass nur bei Gegenwart von glycocollsaurem Natron oder reinem Glycocoll die Benzoesäure in Hippursäure innerhalb des Blutes verwandelt wird. Der letzte Versuch namentlich zeigt, dass im Blute lebender Körper eine einfache Verbindung von Benzoesäure und Glycocoll mit dem zur Hippursäurebildung nöthigen Austritt von 2 Aeq. Wasser möglich ist.

3) Gerbsäure wird in Gallussäure verwandelt und erscheint als solche wieder.

4) Camphersäure wird unverändert mit dem Harn wieder ausgeschieden.

5) Harnsäure erleidet im Thierkörper ähnliche Zersetzungen, wie wir sie künstlich durch Einwirkung von Bleisuperoxyd, oder besser noch übermangsansaurem Kali zu erzielen im Stande sind. Im vollkommen normalen Organismus bei ungestörter Respiration zerfällt die Harnsäure durch Aufnehmen von 4 Aeq. Wasser und 6 Aeq. Sauerstoff sicherlich zum grössten Theil in Harnstoff und Kohlensäure.

Bei mehr oder weniger gestörter Respiration, ja schon während des Schlafs, gesellt sich zu den obigen Zersetzungsproducten noch die Oxalsäure und unter Umständen auch wohl Allantoin welches ja *Staedeler* und *Frerichs* bei künstlich gestörter Respiration wirklich auftreten sahen. — Wir können demnach für die Umsetzung der Harnsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Gleichungen annehmen:

1) Die Harnsäure zerfällt durch Zutritt von 4 Aeq. Wasser und 6 Aeq. Sauerstoff gerade auf in Kohlensäure und Harnstoff:

$$C_{10}H_4N_4O_6 + 4\,HO + 6\,O = C_4H_8N_4O_4 + 6\,CO_2$$

(2 Aeq. Harnsäure) (2 Aeq. Harnstoff)

2) Die Harnsäure zerfällt durch Zutritt von 4 Aeq. Wasser und 4 Aeq. Sauerstoff in Kohlensäure, Oxalsäure und Harnstoff.

$$C_{10}H_4N_4O_6 + 4HO + 4O = C_4H_8N_4O_4 + 2C_2O_3 + 2CO_2$$

(2 Aeq. Harnsäure) (2 Aeq. Harnstoff) (2 Aeq. $\bar{O}$)

3) Die Harnsäure liefert durch Zutritt von 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff, Allantoin und Oxalsäure, die durch weiter-

gehende Oxydation endlich auch in Harnstoff und Kohlensäure zerfallen können:

$$C_{10} H_4 N_4 O_6 + 2 HO + O = C_8 H_6 N_4 O_6 + \overline{C_2 O_3}$$

(2 Aeq. Harnsäure) (2 Aeq. Allantoin) ($\bar{O}$)

$$\bar{O} (C_2 O_3) + O = 2 CO_2$$

$$C_4 H_3 N_2 O_3 + HO + 2 O = C_2 H_4 N_2 O_2 + 2 CO_2$$

(1 Aeq. Allantoin) (1 Aeq. Harnstoff)

B. Salze der organischen Säuren.

Neutrale pflanzensaure Alkalien werden im Organismus ebenso oxydirt, als wenn man sie im Sauerstoffgas verbrennt. Sie erscheinen daher als kohlensaure Salze wieder, machen den Harn alkalisch, mit Säuren brausend, und bewirken eine Ausscheidung von phosphorsauren Erden. Wirken die Salze zugleich abführend oder werden sie neben viel animalischer Nahrung genommen, so wird der Harn im ersteren Falle oft gar nicht, im zweiten weniger leicht alkalisch. Ausserdem üben auch noch andere Umstände, namentlich Krankheiten, einen Einfluss auf diese gewöhnlichen Erscheinungen aus.

C. Organische Basen etc.

1. Chinin lässt sich nach dem Gebrauch nicht allzu kleiner Dosen leicht wiederfinden. — Nach *Viale* ist die Gerbsäure ein sehr sicheres Mittel, um Chinin im Harn nachzuweisen. Der bei Gegenwart von Chinin durch Gerbsäure erzeugte Niederschlag ist sehr leicht, weiss, ein wenig grünlich. Behandelt man denselben mit Chlorwasser und setzt dann Ammon zu, so bekommt man die für die Chininsalze so characteristische grüne Färbung. Es ist *Viale* gelungen, selbst nach dem Eingeben des blossen Chinarindendecocts das Chinin nach dieser Methode in Harn sicher nachzuweisen. *(Chemisch. Pharm. Centrbl. 1853, pag. 160.)* Versuche, die mein Freund *G. Kerner* hierüber mit Kaninchen anstellte, zeigten, dass durch die gleichzeitig mit dem Chinin gefällten Extractivstoffe etc. die Reaction nicht immer mit Schärfe eintritt. *Kerner* behandelte daher den durch Gerbsäure erhaltenen Niederschlag mit etwas Kalkmilch, liess einige Zeit stehen und zog den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag mit Aetherweingeist aus. Der nach dem Verdunsten der Lösung zurückgebliebene Rückstand zeigte die bekannten Chininreactionen aufs Schönste. — Ein kürzlich von *Herapath* zu demselben Zweck angegebenes Verfahren ist folgendes: Man macht den Harn durch etwas Kali alkalisch, schüttelt mit Aether, der nun das Chinin aufnimmt und lässt den Aether verdunsten. Man bereitet sodann eine Probeflüssigkeit aus 3 Drachmen reiner Essigsäure, 1 Drachme rectificirten Spiritus mit 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Von dieser Mischung bringt man einen Tropfen auf das Objectgläschen, fügt etwas von dem Aether-

Rückstande hinzu und bringt darauf ein höchst kleines Tröpfchen einer alkoholischen Jodlösung mittelst eines Glashaars damit in Berührung. Ist Chinin zugegen, so entsteht sogleich eine zimmetbraune Farbe, bedingt durch eine Jodchininverbindung, und später erhält man das durch seine Polarisationserscheinungen merkwürdige schwetelsaure Jodchinin, welches man unter dem Microscop erkennt. Das schwefelsaure Jodchinin krystallisirt in äusserst dünnen Platten, deren Polarisationsvermögen so stark ist, dass man sie statt der Turmalinplatten anwenden kann. Zwei Platten, so dünn wie Blattgold lassen, sobald sie sich unter einem rechten Winkel kreuzen, gar kein Licht mehr durch. *(Journ. f. pract. Chemie, Bd. 61, pag. 87.)*

2. Theein und Theobromin sind im Harn nicht wieder zu entdecken.

3. Anilin ist von *Wöhler* nicht wieder gefunden.

4. Alloxantin scheint sich nach *Wöhler* in Harnstoff und andere Stoffe zu zerlegen.

5. Allontoïn geht nicht in den Harn über, bewirkt auch keine Vermehrung des oxalsauren Kalks, sondern wird wahrscheinlich durch Zutritt von 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt. (Vergl. II. A. 5).

6. Harnstoff geht unverändert mit dem Harn wieder ab.

7. Guanin bewirkt eine bedeutende Vermehrung des Harnstoffs, geht aber bei sehr grossen Dosen zum Theil mit den Faeces wieder ab.

8. Leucin in das Blut injicirt, findet sich theilweise im Harn wieder

9. Amygdalin liess sich nicht mit Bestimmtheit wieder auffinden, dagegen enthält der Harn nach *Lehmann* und *Ranke* erhebliche Mengen von Ameisensäure.

10. Salicin wird wie durch Oxydationsmittel zersetzt; der Harn enthält Salicylwasserstoff, Salicylsäure, Saligenin, aber keinen Zucker und keine Phenylsäure.

D. *Farb- und Riechstoffe.* Die meisten Farb- und Riechstoffe gehen unverändert oder wenig modificirt in den Harn über. *Wöhler* fand wieder die Pigmente von Indigo, Krapp, Gummigutt Rhabarber, Campecheholz, Rüben und Heidelbeeren, ferner die Riechstoffe von Valeriana, Knoblauch, Asa foetida, Castoreum, Safran und Terpentin. Er fand dagegen nicht wieder: Campher, Harze, brenzliches Oel, Moschus, Alkohol, Aether, Coccusroth, Lacmus, Saftgrün und Alkannafarbstoff.

Zweite Abtheilung.

Gewichtsbestimmungen.

§. 49.

Nachdem ich in dem vorigen Abschnitte den chemischen und physicalischen Character der einzelnen Harnbestandtheile besprochen habe, wodurch wir in den Stand gesetzt sind, einen fraglichen Urin auf normale und abnorme Körper qualitativ zu prüfen, gehe ich jetzt zu den Methoden über, deren wir uns, nach dem jetzigen Standpuncte der zoochemischen Analyse, bedienen, um über die vorhandene Menge der einzelnen Rechenschaft zu bekommen.

Wie für die gesammte chemische Analyse, so auch ganz besonders für die Harnanalyse, ist die Anwendung der sogenannten Titrirmethoden von der grössten Wichtigkeit, denn nur diese machen es einem practischen Arzte möglich, einen Harn in kürzester Zeit auf eine ganze Reihe von Bestandtheilen quantitativ zu prüfen, daher ich auch grade auf die Beschreibung dieser Methoden mein grösstes Augenmerk gerichtet habe.

Allgemeine Bestimmungen.

§. 50.

Bestimmung der in einer gewissen Zeit gelassenen Harnmenge.

Es ist nicht zu verkennen, dass die Bestimmung der Urinmenge einer gewissen Zeit die Basis aller übrigen quantitativen Untersuchungen ist und in keinem Falle versäumt werden darf, daher einer jeden Harnanalyse die Menge des Urins und die Zeit, in welcher dieselbe entlert ist, beigefügt werden muss. Man kann diese Bestimmungen nun entweder mit der Wage, oder durch Messung machen, jedoch sind nur letztere jetzt allgemein gebräuchlich.



Als Maaseinheit dient uns dabei immer der Cubik-Centimeter, wovon 1000 gleich einem Liter sind (1 Liter=2 Pfund oder 1000 Gramm Wasser). Wissen wir nun zu gleicher Zeit das spec. Gewicht der durch Messung bestimmten Harnmenge, so lässt sich diese leicht gewichtlich ausdrücken, da man nur die Anzahl der gefundenen Cubik-Centimeter mit dem spec. Gew. des Harns zu multipliciren braucht; 1000 CC. Harn von 1,030 spec. Gew. wiegen daher 1030 Grm. (Bestimmung des spec. Gewichts s. §. 51. I.)

Das Messen der Harnmenge geschieht immer in graduirten gläsernen Cylindern, von denen man mehrere, theils grössere, theils kleinere haben muss.

1. Zur Bestimmung der Harnmenge in 24 Stunden bedarf man ein Maassgefäss, welches wenigstens 2000 CC. (2 Liter) fassen kann; dasselbe wird in je 100 C.C. eingetheilt. Man kann sich ein solches leicht selbst darstellen, wenn man in ein Einmacheglas von bezeichneter Grösse 100 Grm. Wasser genau einwägt und den Stand der Flüssigkeit durch einen Feilstrich oder mit einem Diamanten genau bezeichnet; darauf wägt man wieder 100 Grm. Wasser hinein, merkt sich wieder den Punct und fährt so fort, bis das ganze Glas bis zu 2000 oder 3000 CC. graduirt ist. Dieses Gefäss kann direct zur Sammlung des Harns in 24 Stunden benutzt werden; man muss es jedoch mit einer Glasplatte, die man zweckmässig mit einer dünnen Talg- oder besser Wachsschicht überzieht, sorgfältig verschliessen und an einem kühlen Orte stehen haben, damit erstens kein Wasser verdunsten kann, und zweitens nicht durch Wärme die Zersetzung des Harns beschleunigt wird. Es ist bei diesen Gefässen nöthig, die Menge zwischen je 100 CC. abzuschätzen, wobei allerdings ein Fehler von 10—20 CC. vorkommen kann; will man diesen umgehen, so muss man den Harn in einem andern Glase sammeln, darauf das Maassgefäss bis genau zu einem Feilstrich füllen und den Rest in einem feiner graduirten Cylinder abmessen.

Fig. 2.



2. Zur Bestimmung der Harnmenge einer kürzeren, aber bestimmten, Zeit dienen fein graduirte Stehcylinder; ein solcher fasst 300—350 CC., und muss in einzelne Cubik-Centimeter eingetheilt sein. (Fig. 2.) Sie dienen dazu, um die Harnmenge für je eine Stunde mit grösserer Genauigkeit bestimmen zu können.

Je nach dem beabsichtigten Zweck der Untersuchung macht man bald die erste, bald die zweite Bestimmung, wobei nur zu bemerken ist, dass die Sammlung von 24 Stunden sich besser dazu eignet, um grosse, länger andauernde Differenzen in der Harnabsonderung wahrzu-

nehmen, daher man sie bei den meisten Urinuntersuchungen bei Kranken anwendet. Die Bestimmung der Harnmenge einer kürzeren Zeit lässt jedoch vorübergehende Differenzen der Absonderung besser hervortreten und eignet sich daher mehr, wenn man die Wirkung vorübergehender Einflüsse auf die Harnsecretion studiren will. *(Vogel, Archiv für wissenschaftliche Heilkunde. Göttingen. Heft 1, pag. 105.)*

Endlich ist noch hervorzuheben, dass man bei allen Harnuntersuchungen, wo es sich um die Gewinnung mittlerer Werthe handelt, den Harn mehrere Tage hintereinander sammeln und analysiren, und aus den so erhaltenen Resultaten das Mittel nehmen muss. (Ueber die Menge des in 24 Stunden unter verschiedenen Umständen entleerten Harns siehe *Vogel's* oben citirte Abhandlung im Archiv etc.)

§. 51.

Specifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spec. Gewichts eines Harns lässt sich auf verschiedene Art und Weise ausführen, und je nach der verlangten grösseren oder geringeren Genauigkeit wählt man bald die eine, bald die andere Methode.

1. *Durch Araeometer.* Obgleich man mittelst eines Araeometers immer nur annähernde Ausdrücke für das wahre spec. Gewicht eines Harns bekommt, so ist doch die Anwendung desselben, nach *Vogel's* Aussage, für ärztliche Zwecke vollkommen gerechtfertigt. Wie man nun für Alkohol, Milch etc. besondere derartige Instrumente construirte, so hat man auch jetzt zur Bestimmung des spec. Gewichts des Harns sogenannte Urometer. Ein solches Araeometer muss erlauben, das spec. Gewicht des Harns zwischen 1,000 — dem spec. Gewicht des Wassers — und wenigstens 1,035 — so ziemlich das höchste spec. Gewicht, welches der menschliche Harn zeigt — bis auf einen Grad genau zu bestimmen; dabei darf es nicht zu gross sein, damit es auch für geringe Mengen von Harn tauglich ist. Um nun mit diesen Instrumenten die möglichste Genauigkeit zu erreichen, ist es zweckmässig, die spec. Gewichte von 1,000 — 1,038 auf zwei Araeometer zu vertheilen, so dass das eine die von 1,000 bis etwa 1,018, das andere dagegen die von 1,018 — 1,038 anzeigt; es wird dadurch die Möglichkeit gegeben, auch noch Bruchtheile eines Grades bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ abschätzen zu können. (Mechaniker *Niemann* in Alfeld bei Hannover liefert solche Araeometer von grosser Zweckmässigkeit und zu billigen Preisen.)

Alle derartigen Instrumente geben jedoch nur bei einer bestimmten Temperatur, für die sie construirt sind, richtige Resultate;

handelt es sich daher um grosse Genauigkeit, so ist es bei ihrer Anwendung nöthig, den zu prüfenden Harn zuvor auf diese Temperatur zu bringen. Nach Untersuchungen von *Siemon* sank das spec. Gewicht eines Harns, das bei + 12° C. 1,021 betrug, bei + 15° C. auf 1,020, bei + 18° C. auf 1,019, so dass also ein Temperaturunterschied von 4° C. ungefähr einem Grade des Urometers entspricht.

2. *Durch Wägung.* Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass man das spec. Gewicht einer Flüssigkeit erfährt, wenn man das absolute Gewicht eines bestimmten Volumens der fraglichen Flüssigkeit, durch das absolute Gewicht eines genau gleichen Volumens destillirten Wassers dividirt. Zu diesem Zweck wägt man ein möglichst dünnwandiges, mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschliessbares, sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Gläschen von 40—50 CC. Inhalt, zuerst auf feiner chemischer Wage leer und notirt sich sein Gewicht; man füllt es darauf mit destillirtem Wasser gestrichen voll, wobei man alle etwa im Glase hängen gebliebene Luftblasen auf's Sorgfältigste entfernt, und dreht nun den Stöpsel luftdicht ein; sieht man jetzt keine Luftbläschen mehr, so trocknet man das Fläschchen von Aussen, zuerst mit einem leinenen Tuche, zuletzt mit Filtrirpapier sorgfältig ab und wägt es, so gefüllt, zum zweiten Mal. Zieht man von diesem Gewicht das schon bekannte des leeren Gläschens ab, so bekommt man genau das absolute Gewicht des Volums destillirten Wassers, welches das Gläschen fassen kann. Man notirt sich das Gewicht dieser Wassermenge, sowie die Temperatur, bei der sie gefunden ist, ein für allemal.

Will man nun das spec. Gewicht eines Harns ermitteln, so spült man zuerst mit diesem das entleerte Gläschen wiederholt aus, füllt es darauf mit den oben angegebenen Cautelen mit dem Harn, verschliesst, trocknet es sorgfältig, wie ebenfalls oben angegeben, ab, und bestimmt das Gewicht; zieht man von diesem Brutto-Gewicht jenes des leeren Fläschchens ab, so bekommt man das absolute Gewicht des Harns, welches genau dem Volumen der in dem ersten Versuch gefundenen Menge destillirten Wassers entspricht. Aus diesen Daten berechnet sich nun leicht das spec. Gewicht des Harns, da man nur das zuletzt gefundene absolute Gewicht desselben, durch das bereits bekannte des destillirten Wassers zu dividiren braucht, um als Quotienten das spec. Gewicht des fraglichen Harns zu bekommen.

Ein Beispiel möge dieses erläutern.

Das Gläschen mit destillirtem Wasser wiegt 80 Grm.
Das Gläschen allein wiegt 30 Grm.
Es fasst also Wasser 50 Grm.

Das Gläschen mit Harn wiegt 81,2 Grm.
Das Gläschen allein wiegt 30,0 Grm.
Es fasst also Harn 51,2 Grm.

Das spec. Gewicht des Wassers = 1,000.
Man hat also jetzt die Proportion:

50 : 51,2 = 1,000 (spec. Gew. d. Wassers) : : X (spec. Gew. des Harns)

$$\frac{51,2 \times 1,000}{50} = 1,024.$$

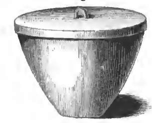

Fig. 3

Statt eines gewöhnlichen Gläschens bedient man sich zweckmässiger der zu diesem Zweck bestimmten Piknometer, Fig. 3., die manche Vorzüge haben. Diese Gläschen wiegen sehr leicht, fassen eine ziemlich grosse Menge Flüssigkeit und verhüten das Eingeschlossenwerden von Luftblasen, da diese durch das feine Haarröhrchen der eingeschliffenen Röhre *a* austreten können. Ganz vollkommene Piknometer haben in dieser Röhre ein kleines Thermometer, wodurch man zugleich die Temperatur bestimmen kann. Die Ausführung ist ebenso wie oben; man bestimmt das Gewicht des destillirten Wassers, welches das Piknometer fassen kann, ein für allemal.

Bestimmung des Wassers und der Gesammtmenge der aufgelösten Körper.

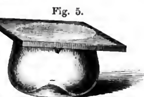
§. 52.

Bei der Bestimmung des Harnrückstandes treten uns manche Schwierigkeiten in den Weg, die erstens durch die leichte Zersetzbarkeit des Harns selbst, und zweitens durch die äusserst hygroscopische Beschaffenheit seines Rückstandes bedingt werden. Je nachdem es sich um grössere oder geringere Genauigkeit handelt, wählt man bald die erste, bald die zweite Methode.

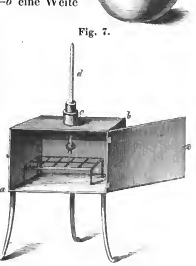

Fig. 4.

1. Man wägt oder misst 10—15 Grm. oder CC. Harn in einem ziemlich kleinen, genau gewogenen, durch einen Deckel verschliessbaren Porzellantiegel ab (Fig. 4) und verdampft im Wasserbade bis zur Trockne. Statt der Tiegel kann man sich auch sehr

zweckmässig kleiner Glasschälchen mit abgeschliffenem Rande bedienen, die durch eine mattgeschliffene Glasplatte hermetisch verschlossen werden können. (Fig. 5.) Natürlich darf man in letzteren den Rückstand nicht glühen. (§. 53.)

Fig. 5.


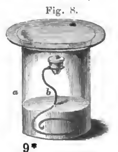
Ein zu allen derartigen Abdampfungen zweckmässiges Wasserbad zeigt uns Figur 6. Es besteht aus starkem Kupferblech, wird beim Gebrauche zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dieses durch eine kleine Weingeistlampe im Kochen erhalten. Um auf demselben in Schalen und Tiegeln von verschiededener Grösse abdampfen zu könnnen, dienen Ringe mit entsprechenden Ausschnitten, die geradezu aufgelegt werden. Es hat von *a*—*b* eine Weite von 4—6 Zoll.

Fig. 6.


Der so erhaltene Rückstand ist jedoch noch nicht von allem Wasser befreit, und muss deshalb noch längere Zeit, und zwar bei 110° getrocknet werden. Zu diesem Zweck dient uns das nebenbei abgebildete Luftbad Fig. 7. Auf das Drahtgestell *e* stellt man den Tiegel mit dem Abdampfrückstand und erhitzt den Apparat von unten mit einer kleinen Spirituslampe. Durch das in *c* mittelst eines Korkes eingeklemmte Thermometer *d* bestimmt man die Temperatur, welche leicht mit geringen Schwankungen constant zu erhalten ist.

Fig. 7.

Hat man den Harnrückstand auf diese Art ½ bis eine ganze Stunde getrocknet, so bedeckt man den Tiegel mit seinem Deckel und lässt ihn in einem Glase neben concentrirter Schwefelsäure erkalten, da sein Inhalt an der Luft mit grosser Begierde wieder Wasser anziehen würde. Einen solchen Apparat zeigt Fig. 8., in der *b* ein Träger von Bleidraht ist, auf welchen man den Tiegel stellt; durch eine mit Talg bestrichene Glasplatte wird das Glas hermetisch verschlossen. In diesem Apparat trägt man den Tiegel zur Wage und wägt schnell. Jetzt setzt man ihn noch einmal einer Temperatur von 110° aus und wägt zum zweiten

Fig. 8.


Mal; hat derselbe nicht mehr an Gewicht abgenommen, so ist die Operation beendigt und berechnet man nun, nach Abzug des Tiegelgewichts, die erhaltene Menge Rückstand auf die ganze Quantität Harn.

Subtrahirt man ferner das Gewicht des Rückstandes von der Quantität des genommenen Harns, so ergiebt sich die Menge des verdunsteten Wassers.

Beispiel.

1. Harnmenge in 24 Stunden = 1000 CC. von 1,024 spec. Gew. 10 CC. werden zur Trockne verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet.

Tiegel mit dem Rückstand =	24,580 Grm.
Tiegel allein =	24,350 Grm.
Rückstand =	0,230 Grm.

0,230 Grm. Rückstand entsprechen 10 CC. Harn, also sind in 1000 CC. Harn 23,0 Grm.

II. 1000 CC. Harn von 1,024 spec. Gew. =	1024,0 Grm.
Davon ab Rückstand =	23,0 Grm.
Verdunstetes Wasser =	1001,0 Grm.

2. Ist man im Besitz einer grösseren Luftpumpe, so bringt man den Harn unter dem Recipienten neben concentrirter Schwefelsäure zur Trockne. Es ist hierbei die Vorsicht zu beobachten, dass der Harn nicht durch zu schnelles Auspumpen in wallendes Kochen kommt, wodurch leicht Tropfen aus dem Tiegel geschleudert werden und man also einen Verlust erleidet.

Diese Methode ist der ersteren jedenfalls vorzuziehen, da der Harn beim Abdampfen sowohl wie beim Trocknen, immer eine geringe Zersetung erleidet, und der Harnrückstand sehr hartnäckig Wasser zurückhält. Für ärztliche Zwecke ist jedoch die erste Methode immer ausreichend.

Man hat auch versucht, den Gehalt des Harns an festen Stoffen aus dem spec. Gewichte zu berechnen, wozu von *Trapp* und *Häser* Formel entworfen sind. Nach ersterem soll man vom gefundenen spec. Gew. 1,000 abziehen und den Rest mit 2 multipliciren. Hat also ein Harn ein spec. Gewicht von 1,025, so enthält er nach obiger Formel $(1{,}025 - 1 = 25 \times 2) = 50$ Grm. feste Bestandtheile in 1000 Grm. Aehnliche Resultate erhält man, wenn man die zwei letzten Ziffern des spec. Gew. mit 2,33 multiplicirt. *(Häser'sche* Formel.)

Bestimmung der feuerbeständigen Salze.

§. 53.

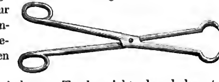
Zur Bestimmung der feuerbeständigen Salze dient uns der nach §. 52 erhaltene Harnrückstand, dessen Gewicht, sowie das Gewicht des Tiegels, worin er sich befindet, also bekannt ist. Um nun die feuerbeständigen Salze des Harns allein zu bekommen, müssen die organischen Stoffe zuvor durch Glühen entfernt werden. Das Verfahren ist folgendes:

Den im Tiegel befindlichen Rückstand von 10 CC. Harn versetzt man mit 10—13 Tropfen mässig starker Salpetersäure oder einer concentrirten Auflösung von reinem salpetersauren Ammon und erhitzt ihn darauf über der Berzelius'schen Spirituslampe zuerst ganz gelinde, bis die Masse wieder trocken geworden ist. Jetzt verstärkt man nach und nach das Feuer, jedoch vorsichtig, damit der sich stark aufblähende Inhalt des Tiegels nicht übersteigt; endlich schwindet die Masse sehr zusammen, und nach kurzem Erhitzen bekommt man bald einen ziemlich weissen, kohlefreien Rückstand.

Durch den Zusatz der Salpetersäure wird der Harnstoff in salpetersauren Harnstoff verwandelt, der sich beim Erwärmen zuerst in Kohlensäure und salpetersaures Ammoniak verwandelt, später aber als Wasser und Stickoxydulgas verflüchtigt. Man gewinnt auf diese Weise sehr an Zeit, denn der Harnstoff, welcher den grössten Theil des Harnrückstandes ausmacht und beim gewöhnlichen Glühen sehr viel Kohle giebt, wird dadurch entfernt, und auch noch ein Theil der übrigen Kohle durch das gebildete salpetersaure Ammoniak, leichter oxydirt und verbrannt. Zu starke Hitze, ebenso wie zu viel Salpetersäure, muss man jedoch sorgfältig vermeiden, damit nicht geringe Menge von Chlor- und Phosphordämpfen sich verflüchtigen.

Den so erhaltenen Salzrückstand lässt man wieder neben Schwefelsäure (Fig. 8.) erkalten, trägt ihn in diesem Apparat zur Wage und wägt ihn. Zum Anfassen der heissen Tiegel bedient man sich einer kleinen Tiegelzange. Fig. 9.

Fig. 9.



Zieht man von dem erhaltenen Totalgewicht das bekannte des Tiegels ab (§. 52.), so erhält man die Menge der feuerbeständigen Salze.

Harnmenge 1000 CC.

Tiegel mit Asche von 10 CC. =	24,406 Grm.
Tiegel allein =	24,350 Grm.
Asche von 10 CC. =	0,056 Grm.

In 1000 CC. also 5,60 Grm. feuerbeständige Salze.

2. Eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung der feuerbeständigen Salze ist die folgende, die unter allen Umständen der ersteren vorzuziehen ist. *(Pharm. Centr. 1850, 543.)*

Eine abgemessene Menge Harn, 20—30 CC., verdampft man in einem gewogenen Porzellantiegel oder auch einer kleinen Platinschale nach §. 52 im Wasserbade. Ist der Rückstand fast trocken geworden, so mischt man mit einem kleinen Platindraht etwa 1 bis 2 Gramm feingeriebenen und genau gewogenen Platinschwamm hinzu, und dampft das Ganze jetzt zur Trockne ab. Durch längeres Trocknen bei 110° C. erfährt man darauf, nach Abzug des Tiegelgewichts und des zugesetzten Platinschwamms, die Totalmenge der aufgelöst gewesenen organischen und unorganischen Stoffe. — Um nun die unorganischen Stoffe allein zu bestimmen, erhitzt man den platinhaltigen Rückstand über der Spirituslampe zuerst ganz gelinde, später etwas stärker, bis sämmtliche Kohle verbrannt, und der Rückstand eine hellgraue Farbe angenommen hat. Nach Abzug des Tiegelgewichts und des zugesetzten Platins bekommen wir den Gehalt des Harns an feuerbeständigen Salzen.

Die Einäscherung gelingt auf diese Art sehr schnell, da die sonst so leicht schmelzbare und dadurch schwer verbrennliche Kohle, durch den zugesetzten Platinschwamm in einem sehr porösen Zustande erhalten, und so der Luft ein ungehinderter Zutritt gestattet wird.

Die rückständige Masse ist ferner sehr geeignet, um die in Wasser löslichen Salze von den in Salzsäure löslichen gesondert bestimmen zu können. Man behandelt sie zu diesem Zwecke zuerst mit heissem Wasser so lange, als dadurch noch etwas aufgelöst wird, wovon man sich durch Verdampfen eines Tropfens auf Platinblech leicht überzeugt. Die erhaltene wässerige Auflösung verdunstet man in einer gewogenen kleinen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, glüht den gebliebenen Rückstand ganz gelinde und berechnet, nach Abzug der Schale, die erhaltene Menge der in Wasser löslichen Salze auf die ganze Harnquantität.

Den mit heissem Wasser ausgelaugten Rückstand übergiesst man darauf mit Salzsäure, erhitzt und filtrirt nach einiger Zeit ab. Nach dem Auswaschen bleibt nun der benutzte Platinschwamm rein bis auf eine Spur Kieselsäure, die der Harn enthielt, und die durch Erwärmen mit Kalilauge leicht entfernt werden kann, zurück und kann nach dem Glühen zu einer neuen Einäscherung benutzt

werden. Die so erhaltenen Lösungen sind absolut farblos und frei von organischen Stoffen. Um in denselben die einzelnen Körper quantitativ zu bestimmen, in der wässerigen Lösung also das Kali, Natron, die Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure, in der salzsauren dagegen Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, muss man den gewöhnlichen bei Aschenanalysen zu befolgenden Weg einschlagen, dessen Beschreibung mich hier zu weit führen würde, daher ich auf *Fresenius*, quantitative Analyse, 4. Auflage, verweise.

§. 54.

Bestimmung des Farbstoffes.

Die jetzt zu beschreibende Methode ist erst ganz kürzlich von *Vogel* angegeben und wird sicherlich den Aerzten von Nutzen sein, wofür der Name *Vogel* bürgt. (*Archiv zur Förderung wissenschaftlicher Heilkunde. 1853. Heft 1, pag, 137.)*

A. *Die Farbentafel* (siehe die angeheftete Tabelle).

Durch eine grosse Reihe von Beobachtungen ist es *Vogel* gelungen, für die verschiedenen Nüancen des gesunden wie pathologischen Harns die gleich anzugebenden Farbentöne festzustellen, die er künstlich durch Mischung verschiedener Mengen Gummigutt, Karminlack und Berlinerblau nachgebildet hat. Er unterscheidet drei Gruppen oder Schattirungen.

I. Gruppe. Gelbliche Urine.

Die Farbe ist ein mehr oder weniger mit Wssser verdünntes Gelb (Gummigutt). Die Gruppe hat 3 Farbentöne, deren Ausgangspunct der sehr selten vorkommende vollkommen farblose Harn ist.

1. blassgelb (Gummigutt mit viel Wasser),
2. hellgelb (Gummigutt mit weniger Wasser),
3. gelb (Gummigutt mit sehr wenig Wasser).

II. Gruppe. Röthliche Urine.

Dem Gelben mischt sich mehr oder weniger Roth bei; (Gummigutt mit Karminlack). Man bezeichnet die Harne dieser Gruppe mit dem Beiwort „hochgestellt“. Es gehören hierher ebenfalls drei Farbentöne:

4. Rothgelb. — Dem Gelben ist etwas Roth beigemischt, jedoch herrscht ersteres vor. (Gummigutt mit etwas Karminlack).
5. Gelbroth. — Die rothe Farbe ist neben dem Gelben deutlicher. (Gummigutt mit etwas mehr Karminlack).
6. Roth. — Das Rothe herrscht vor, doch ist ihm immer noch etwas Gelb beigemischt. (Karminlack mit etwas Gummigutt.)

III. Gruppe. Braune (dunkle) Urine.

Die rothe Farbe geht durch das Braune bis fast in's Schwarze über. (Gummigutt, Karminlack mit mehr oder weniger Berlinerblau.)

7. Braunroth. — Dem Rothen ist etwas Braun beigemischt.

8. Rothbraun. — Mehr Braun als das vorige.

9. Braunschwarz. — Fast schwarz, jedoch mit einem Stich in's Braunrothe.

Zwischen diesen Farbentönen kann ein geübtes Auge noch intermediäre Nüancen unterscheiden, wo man dann sagen kann: die Farbe ist zwischen hellgelb und gelb; sie nähert sich mehr dem Rothgelben als dem Gelbrothen etc., doch sind nach *Vogel* die angegebenen neun Schattirungen ausreichend.

B. *Werthe dieser Farbentöne.* Die Farbennüancen entsprechen gewissen Mengenverhältnissen des Farbstoffs. Es hat sich nämlich gefunden, dass durch Verdünnung einer höheren Nummer mit Wasser sich alle niedrigeren Nummern darstellen lassen. Alle neun Farbentöne liegen also in einer Reihe, so dass sich die Urinfarben als verschiedene Verdünnungen eines und desselben Farbstoffes betrachten lassen, wobei man natürlich von den selten vorkommenden zufälligen Färbungen durch Galle, Arznei- oder Speisepigmente etc. absehen muss. Diese Versuche quantitativ angestellt, ergeben, dass ein Harn mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, ungefähr die nächst niedere Schattirung giebt; 200 CC. Harn von gelbrother Farbe, mit 200 CC. Wasser verdünnt, werden also rothgelb u. s. w. Diese Verhältnisse sind für alle Theile der Scale so ziemlich gleich, woraus sich also ergiebt, dass dieselbe auch dienen kann, um den relativen Gehalt verschiedener Harne an Farbstoff quantitativ zu bestimmen.

Für solche quantitative Bestimmungen dient folgende Tabelle:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
1	2	4	8	16	32	64	128	256	blassgelb = I
	1	2	4	8	16	32	64	128	hellgelb = II
		1	2	4	8	16	32	64	gelb = III
			1	2	4	8	16	32	rothgelb = IV
				1	2	4	8	16	gelbroth = V
					1	2	4	8	roth = VI
						1	2	4	braunroth = VII
							1	2	rothbraun = VIII
								1	braunschwarz = IX

C. *Anwendung der Methode.* Diese aufgestellte Tabelle dient uns zur quantitativen Vergleichung der entleerten Harnfarbstoffmengen, sie giebt an, wie viel gleiche Theile Harn von verschiedener Farbe verhältnissmässig Farbstoff enthalten. Wenn also ein gewis-

ses Volum blassgelber Urin 1 Th. Farbstoff enthält, so enthält dasselbe Volum von gelbrothem 16 Theile, von rothem 32 Theile, von braunschwarzem 256 Theile etc. Es ergiebt sich ferner, dass ein Volum gelber Urin ebenso viel Farbstoff enthält, als 4 Volum blassgelber, 1 Volum rother ebenso viel als 4 Volum rothgelber, als 32 Volum blassgelber etc. Entleert daher Jemand in 24 Stunden 1000 CC. gelben Harnes, ein anderer in derselben Zeit aber 4000 CC. blassgelben, so scheiden beide gleichviel Farbstoff aus.

Um nun eine approximative Vergleichung durch Zahlen möglich zu machen, setzt *Vogel* die Quantität Farbstoff, welche 1000 CC. des blassgelben Urins enthalten = 1.

Damit man aber bei Vergleichung der Harnfarbe mit der Farbentabelle übereinstimmende Resultate erhält, muss der Harn erstens absolut klar, daher in den meisten Fällen filtrirt sein, und zweitens bei durchfallendem Lichte, in einer 4—5 Zoll dicken Schicht, betrachtet werden. Man benutzt daher Gläser von 4—5 Zoll Durchmesser, die 800—1000 CC. fassen können, da bei dünneren Schichten die Farbe, mit der Tabelle verglichen, heller erscheinen wird.

Beispiel.

In 24 Stunden 1800 CC. Harn von gelber Farbe.

1000 CC. blassgelber = 1 Theil Farbstoff, gelber enthält aber nach der Tabelle viermal mehr; wir bekommen also folgende Proportion:

1000 : 4 = 1800 : x = 7,2 = der Menge Farbstoff in 1800 CC. gelben Harns, der Farbstoff in 1000 CC. blassgelben Harns = 1 gesetzt.

II. Bestimmungen der einzelnen Körper.

Die Titrirmethode.

§. 55.

Durch die Anwendung dieser Bestimmungsmethoden in der Harnanalyse ist dieselbe bedeutend vereinfacht und um vieles schneller anszuführen. Bei der Gewichtsbestimmung eines Körpers durch Titrirung, bestimmen wir aber denselben nicht durch Wägung der durch irgend ein Reagens gefällten Verbindung, sondern wir ermitteln die Menge der zur Vollendung irgend einer Reaction nöthigen Reagenslösung, und berechnen aus dieser die Quantität des vorhanden gewesenen Stoffes. Diese Bestimmungen, die immer durch Messung der verbrauchten Reagenslösung ausgeführt werden, gelingen jedoch nur unter gewissen Umständen, von denen ihre Genauigkeit allein abhängt, und diese sind folgende:

1. Der Wirkungswerth der Reagenslösung muss auf's Genaueste bekannt sein, ebenso wie sich die Menge dieser verbrauchten titrirten Lösungen genau bestimmen lassen muss.

2. Die Beendigung der Reaction, d. h. der Punct, wo man gerade genug von der titrirten Flüssigkeit zugesetzt hat, muss sich auf eine deutliche augenfällige Art zu erkennen geben.

3. Die Zersetzung, auf deren Vollführung die Analyse beruht, muss sich stets gleich bleiben.

4. Die Zersetzung muss so geleitet werden, dass von dem wirkenden oder gegenwirkenden Agens nichts verloren geht.

Allgemeine Anhaltspunkte zur Erreichung dieser Bedingungen lassen sich nicht gut geben, da dieselben ja bei jedem einzelnen Körper sich anders gestalten und daher erst bei diesen ausführlich besprochen werden sollen. Bevor ich jedoch zu den einzelnen Methoden selbst übergehe, ist es nöthig, die dazu erforderlichen Apparate, sowie das Allgemeine ihrer Ausführung zu besprechen.

a. Fig. 10. b.

15CC 10CC $\frac{1}{5}$ $\frac{1}{5}$

1. Apparate.

§. 56.

Wegen der Vorzüglichkeit des französischen Gewichts- und Maasssystems, bedienen wir uns zur Ausführung quantitativer chemischer Bestimmungen nur dieses. Bekanntlich herrscht bei diesem ein inniger Zusammenhang zwischen Volum und Gewicht, so dass 1000 CC. Wasser = 1 Liter im Zustande der grössten Dichtigkeit, also bei + 4° gemessen, genau ein Kilogramm oder 1000 Gramm wiegen; ein Cubik-Centimeterentspricht daher genau einemGramm.

Die uns zur Ausführung der Titriranalysen dienenden Maassgefässe sind also alle in Cubik-Centimeter (CC.) eingetheilt; als solche besprechen wir:

1. *Die graduirte Pipette.* Es sind die Glasapparate, deren Form Figur 10a. b. zeigt; sie dienen uns zum Abmessen der erforderlichen Flüssigkeiten, und tragen daher im Halse eine Marke, bis zu der gefüllt, sie gerade 50, 20, 15, 10, 4, 3 Cubik-Centimeter enthalten. Beim Abmessen taucht man das Ende in die Flüssigkeit und saugt bis dieselbe über die Marke im Halse gestiegen ist; mit einem wenig feuchten (weder ganz trocknen noch nassen) Finger verschliesst man darauf die obere Oeffnung,

befreit die Pipette von der aussen adhärirenden Flüssigkeit durch Abtrocknen und lässt nun durch gelindes Lüften des Fingers die Flüssigkeit genau bis an die Marke ausfliessen, indem man das Auge mit der Oberfläche der Flüssigkeit in eine Ebene bringt. Hat man diesen Punct erreicht, so schliesst man mit dem Finger wieder fest, und kann nun den Inhalt in jedes beliebige Gefäss auslaufen lassen. Hierbei ist jedoch wohl zu beachten, wie die Pipette graduirt ist; ob man also den letzten Tropfen, der nach einiger Zeit sich in der unteren Mündung sammelt und durch Ausblasen entfernt werden kann, mitnehmen muss oder nicht. Am zweckmässigsten und genauesten sind die „Pipettes à l'ecoulement", die so graduirt sind, dass sie die bezeichnete Menge Flüssigkeit gerade in einem Strahle ausfliessen lassen, so dass also der unten in der Spitze hängen bleibende Tropfen nicht abgeblasen werden darf. In allen Fällen ist es vorzuziehen, die Pipette, während sie sie sich entleert, mit der Spitze an die nasse Wand des Glases zu legen. Diese Methode der Abmessung giebt die übereinstimmendsten Resultate; es versteht sich jedoch von selbst, dass die Pipetten dann auch nach dieser Methode der Abmessung graduirt sein müssen. — Für Harnanalysen braucht man Pipetten von 50, 30, 15, 10, 4 und 3 CC., um für alle Fälle ausgerüstet zu sein.

Fig. 11.

Zum Abmessen der titrirten Lösungen dienen uns folgende Apparate:

2. *Die Mohr'sche Pipette.* Diese Pipetten sind ihrer ganzen Länge nach graduirt und fassen 30—40 CC., deren jeder einzelne wieder in 10 Theile (also $\frac{1}{10}$ CC.) eingetheilt ist. (Fig. 11.) Sie sind oben nicht ausgezogen, so dass man Flüssigkeiten bequem eingiessen, und die Oeffnung darauf mit einem Kork verschliessen kann. Um nun aus diesen Pipetten die titrirten Lösungen tropfenweise ausfliessen lassen zu können, dient uns folgende äusserst einfache, und zugleich all' und jeden Anforderungen entsprechende Vorrichtung. In ein kurzes Stückchen vulkanisirten Kautschuckrohres, Fig. 12 *aa*, welches durch eine Drahtklammer

Fig. 12.

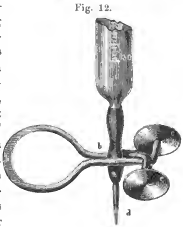
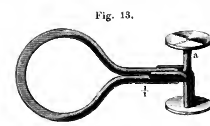
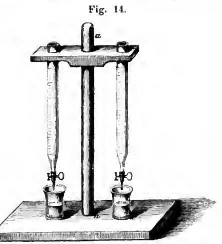


Fig. 13.



bb (Fig. 13.) zusammengepresst und hierdurch hermetisch verschlossen ist, aber durch einen geringen oder stärkeren Zusammendruck der beiden Platten *cc* mehr oder weniger geöffnet werwerden kann, steckt man unten ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen *d*. Dies Kautschuckröhrchen stülpt man über das verjüngte Ende *b* der Fig. 11, und befestigt die Pipette darauf mittelst eines Korkes an ein Holzgestell, so dass sie vollkommen vertical herunterhängt. Die ganze Vorrichtung zeigt uns Fig. 14. Zum Gebrauche füllt man die Pipette bis zum Puncte *o* mit der titrirten Flüssigkeit, misst den zu prüfenden Harn in das Gläschen *b* ab,

Fig. 14.



nnd lässt darauf durch Oeffnen der Drahtkammer (Quetschhahn) die titrirte Lösung, zuletzt tropfenweis, zutreten, bis der richtige Punct genau getroffen ist. Man kann mit dieser sinnreichen Vorrichtung nicht allein ein schnelleres Entleeren, sondern auch ein ganz sicheres Ausfliessen einzelner Tropfen erreichen. Zweckmässig hat man für längere Zeit dauernde Untersuchungsreihen, an einem Gestell zwei oder mehrere derartige Pipetten, die man ganz oder halb gefüllt, ruhig stehen lassen kann, sobald man die obere Oeffnung mit einem Kork verschliesst, um der Verdunstung vorzubeugen.

Eine entsprechende derartige Einrichtung, die namentlich für Aerzte sehr brauchbar sein möchte, zeigt Fig. 15, welche auch ohne Beschreibung leicht verständlich ist. *a b*, woran die 8 Arme befestigt sind, ist eine Hülse von Messing, die auf einer Stellschraube ruht und leicht um ihre Axe gedreht werden kann. Oben werden die Pipetten durch eine Schraubenklammer gehalten, während sie unten, auf dem conisch ausgedrehten Halter, der damit man die Pipetten leicht herausnehmen kann, ein Charnier hat, einfach aufliegen. *c c'c* sind Stücke von Kartenpapier, die mit einer kleinen Klammer an jedem Arm befestigt sind und auf welchen man die

Fig. 15.



in der Pipette befindliche Flüssigkeit verzeichnet. *d* endlich ist eine Nivelle zum lothrecht stellen des ganzen, auf vier Schrauben ruhenden Apparats. — Es ist selbstverständlich, dass man bei etwas grösserer Construction an dem Apparat 6—8 Pipetten befestigen kann.

Zu demselben Zwecke dient auch

3. *Die graduirte Bürette.* Die gewöhnlichste Form dieses sinnreichen Instrumentes ist in Fig. 16 abgebildet. Die enge Röhre dient als Ausguss, und muss daher etwas tiefer liegen, als die Oeffnung des weiten Röhres, damit sich die Flüssigkeit bequem ausgiessen lässt. Diese Büretten halten entweder 30 CC., und sind dann wie die Pipetten Fig. 11 in $\frac{1}{10}$ CC. eingetheilt oder sie enthalten 50 CC., und sind dann in 100 Grade getheilt, von denen jeder $\frac{1}{2}$ CC ausmacht. Zum Gebrauch füllt man sie bis über den Punct *o* mit der titrirten Lösung und giesst alsdann den Ueberschuss genau bis zu *o* aus der engen Röhre aus. Durch die oben beschriebene Mohr'sche Einrichtung werden diese leicht zerbrechlichen Instrumente ziemlich überflüssig. Die Mohr'sche Pipette sowohl wie die Bürette müssen à l'ecoulement graduirt sein.

Fig. 16.



4. *Der graduirte Cylinder.* Derselbe dient zur Bereitung der titrirten Lösungen und ist in Fig. 17 abgebildet. Ein solcher Cylinder muss 500—600 CC. fassen und auf je 5 CC. einen Theilstrich haben. Zu demselben Zwecke dienen auch die sogenannten Maasskolben Fig. 18, die bis zu einer im Halse befindlichen Marke gefüllt, genau 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Liter fassen. — Zur Bereitung der titrirten Flüssigkeiten sind diese Kolben dem Cylinder noch vorzuziehen.



Fig. 17.

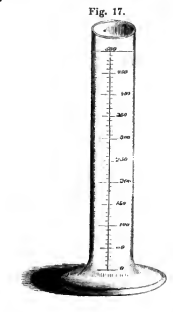
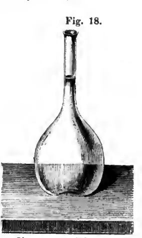


Fig. 18.



Alle diese angeführten Apparate liefert von grosser Vorzüglichkeit und zu den billigsten Preisen Herr Mechaniker Niemann in Alfeld bei Hannover.

II. Ausführung.

§. 57.

Bei der Ausführung einer Titrirmethode müssen wir, wie schon oben bemerkt, unseren grössten Fleiss auf die Bereitung der dazu erforderlichen titrirten Lösungen verwenden, da ja lediglich von der Genauigkeit dieser, die Richtigkeit der erhaltenen Resultate abhängt. Eine specielle Vorschrift hierzu wird bei einer jeden Methode gegeben werden, und ist dabei zu bemerken, dass solche Normallösungen immer nur bei mittlerer Temperatur bereitet und benutzt werden dürfen, da sich ja durch Hitze ihr Volumen bedeutend verändern würde. Ferner sind beim Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Maassgefässen einige Cautelen zu beobachten, die bei der Ausführung genau zu befolgen sind:

1. Man hat darauf zu achten, dass keine Blasen den Stand der Flüssigkeit ungenau machen; dieselben sind also entweder durch Abwarten oder Zerdrücken mit einem Glasstabe zu entfernen.

2. Die Flüssigkeitsoberfläche muss wagerecht stehen; man erreicht dies bei den Pipetten durch freies Herabhängenlassen, bei den Büretten aber am besten, wenn man sie flach gegen eine Fensterscheibe legt.

3. Giesst man irgend eine Flüssigkeit in eine enge Röhre, so bemerkt man, dass die Oberfläche derselben in Folge der Capilla-

Fig. 19.



rität eine Curve bildet; betrachtet man diese, am besten bei durchfallendem Lichte näher, so lassen sich mit Leichtigkeit mehrere Zonen darin unterscheiden. (Fig. 19.) Es ist nun beim Ablesen nicht gleichgültig, ob bald der obere, bald der untere Rand oder die Mitte der Curve mit der Theilungsmarke der Röhre zusammenfällt. Am genauesten fallen aber die Messungen aus, wenn man, nachdem die Pipette oder Bürette in perpendiculäre Lage gebracht ist, das Auge mit dem unteren geraden Rande der dunklen Zone Fig. 19 in eine Ebene bringt, und nach diesem die Theilungsmarke der Röhre abliest; bei durchfallendem Lichte besonders lässt sich dieser Rand am schärfsten einstellen und beobachten.

Hat man auf diese Art den zu prüfenden Harn abgemessen, und die Pipette oder Bürette ebenso mit der titrirten Lösung gefüllt, so lässt man nun letztere nach und nach, zuletzt tropfenweise, zufliessen, bis der Endpunct des Versuchs deutlich hervortritt. Zeigt sich dieser in der ganzen Flüssigkeit auf eine augenfällige Art, so ist dies ein grosser Vorzug der Methode; ist dies aber nicht der Fall, so muss man gegen Ende des Versuchs die Mischung häufig prüfen, bis man endlich den richtigen Punct getroffen hat. Eine jede Methode hat meistens hierzu ihre eigene Reaction und kann diese daher erst bei den einzelnen besprochen werden. Hat man also bis zu diesem Punct die titrirte Lösung zugesetzt, so liest man mit den oben angegebenen Cautelen das verbrauchte Volum ab, und berechnet daraus den Gehalt des zu bestimmenden Körpers.

Haben wir z. B. zur Bestimmung des Harnstoffs in 10 CC. Harn 20 CC. einer Quecksilberlösung verbraucht, von der jeder CC. genau 10 Milligramm Harnstoff entspricht, so sind mithin in jenen 10 CC. Harn (20×10) 200 Milligramm Harnstoff, in 1000 CC., also 20,00 Grm.

Endlich ist noch zu bemerken, dass man sich bei Anwendung der Büretten in Acht zu nehmen hat, damit nicht, durch zu starkes Neigen derselben, Flüssigkeit aus dem weiten Rohre verschüttet wird. Es tritt dies leicht ein, wenn in der engen Ausgussröhre ein Tropfen hängen geblieben ist, der nun die Flüssigkeitssäule verhindert vorzudringen; durch Hineinblasen in jene lässt sich jedoch dieser störende Umstand leicht beseitigen.

Durch Titrirung lassen sich im Harn das Chlor, der Harnstoff, die Phosphorsäure, die freie Säure, die Schwefelsäure, der Kalk, das Ammon und der Zucker bestimmen.

Chlorbestimmung.

(Kochsalz.)

§. 58.

I. *Nach Liebig* mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

A. *Princip.* Das dieser ausgezeichneten Titrirmethode zu Grunde liegende Princip ist schon §. 10, 5 beim Chlornatrium besprochen; wir haben uns daher hier nur zu erinnern, dass in einer Lösung von Kochsalz, die zugleich Harnstoff enthält, nicht eher ein bleibender Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugt wird, als bis sämmtliches vorhandene Kochsalz zersetzt und dadurch das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd in Sublimat verwandelt ist. Der nächste Tropfen Quecksilberlösung wird nun, sobald er kein Kochsalz mehr vorfindet, einen bleibenden Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd geben.

1 Aequivalent Kochsalz (1 Aeq. Chlor) entspricht einem Aequivalent salpetersaurem Quecksilberoxyd; kennt man daher die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, welche man der kochsalzhaltigen Harnstofflösung, von unbekanntem Gehalt an Kochsalz, bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages zugesetzt hat, so weiss man damit den Chlor- oder Kochsalzgehalt dieser Lösung.

Die Methode erfordert folgende Lösungen, deren Bereitung ich zuerst angeben will.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt. Diese Lösung muss in 10 CC. genau 0,200 Grm., in 1000 CC. (1 Liter) also 20 Grm. Kochsalz enthalten, und lässt sich leicht darstellen, indem man 20 Grm. reines geglühtes Chlornatrium in Wasser auflöst und bis zu 1000 CC. verdünnt. Uebergiesst man jedoch reines durchsichtiges Steinsalz in groben Stücken mit Wasser, so löst sich bei einer Temperatur von 12 bis 24°, und wenn man die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt, eine unveränderliche Menge Salz auf. 10 CC. dieser klar filtrirten Lösung enthalten nach *Liebig's, Fehling's* und eigenen Bestimmungen 3,184 Grm. Kochsalz.

Messen wir daher mit den oben angegebenen Cautelen 20 CC. dieser Kochsalzlösung mit einer Pipette ab und verdünnen wir diese bis auf 318,4 CC., so sind darin 6368 Milligrm., in 10 CC. also genau 200 Miligrm. Kochsalz.

2. Harnstofflösung. Dieselbe muss in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff enthalten, in 1 CC. demnach 40 Milligrm. Man bereitet

sie dureh Abwägen von 4 Grm. Harnstoff, Auflösen und Verdünnen der Lösung bis auf 100 CC.

3. Salpetersaure Queeksilberoxydlösung von bekanntem Gehalt. Diese Lösung muss im Liter 17,06 Grm. Quecksilber entbalten. 1 CC. entsprieht dann genau 10 Miligrm. Kochsalz.

a. Bereitung des salpetersauren Queeksilberoxyds. Da die Quecksilberlösung absolut rein sein muss von Wismuth, Blei, Silber und Quecksilberoxydul, so hat man auf die Bereitung grosse Sorgfalt zu verwenden.

Stebt chemiseh reines Queeksilber zur Verfügung, so braucht man nur 17,06 Grm davon abzuwägen, in ein Beeherglas zu bringen, dasselbe mit einem grossen Uhrglase zu bedeeken, und so lange mit starker, cblorfreier Salpetersäure zu erwärmen, bis sich keine salpetrige Säure mebr entwickelt und ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Chlornatrium geprüft, keine Trübung von Queeksilberchlorür mehr zeigt. Die so erhaltene Oxydlösung dampft man im Wasserbade bis zum Syrup ab und verdünnt sie bierauf mit Wasser bis zum Liter. Sollte sieh hierbei basisebes Salz abscheiden, so bringt man dieses dureh ein Paar Tropfen Salpetersäure zum Verschwinden. Diese Lösung muss nun noeh mit der Koehsalzlösung 1 auf ihre Richtigkeit, wie gleieh angegeben werden soll, geprüft werden.

Hat man kein reines Queeksilber (das käufliche ist nie rein), so verschafft man sieh durch Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure, Concentriren und Erkalten, eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Die Krystalle werden von der unreinen Mutterlauge getrennt, mit etwas verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser abgewaschen, darauf in Salpetersäure aufgelöst, und wie vorhin in Oxyd übergeführt. Die im Wasserbade bis zum Syrup abgedampfte Lösung verdünnt man mit dem zehnfachen Volum Wasser. Scheidet sich aus dieser Misehung in 24 Stunden basisches Salz ab, so filtrirt man sie am einfachsten davon ab. — Dieser Weg ist dem ersten unbedingt vorzuziehen, da in den seltensten Fällen das metallisebe Queeksilber zu diesem Zweck rein genug ist, und schon eine sehr geringe Verunreinigung desselben mit anderen Metallen sehr störende Trübungen bei der Ausführung der Titrirung verursachen, wodureh das richtige Erkennen der Endreaction sehr erschwert, ja unter Umständen unmöglich werden kann.

Die so erhaltene Lösung muss nun auf einen bestimmten Gehalt an Oxyd gebracbt werden, d. h. man muss sie titriren.

b. Titrirung der Quecksilberlösung. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen. Man titrirt sie entweder direct mit einer Lösung von reinem Kochsalz von bestimmtem Gehalt (Kochsalzlösung 1), oder man bestimmt den Gehalt an Quecksilberoxyd und verdünnt sie sodann mit so viel Wasser, dass im Liter 17,06 Quecksilber enthalten sind. 1 CC. dieser Lösung entspricht dann 10 Milligrm. Chlornatrium oder 6,065 Milligrm. Chlor. Für diesen zweiten Weg ist von *Liebig* eine eigne Titrirmethode des Quecksilbers angegeben, die ich im folgenden Paragraphen besprechen werde.

Die Titrirung mit der Kochsalzlösung führt man auf folgende Art aus:

10 CC. der Normalkochsalzlösuug 1 misst mau mit einer Pipette ab, lässt dieselbe in ein kleines Becherglas fliessen, setzt 3 CC. der Harnstofflösung 2, und 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von reinem Glaubersalz zu. Man füllt nun die verdünnte Quecksilberlösung in eine Mohr'sche Pipette oder eine Bürette auf die oben §. 56 angegebene Art und lässt sie tropfenweise in die Lösung von Harnstoff und Kochsalz fliessen, die man in eine rotirende Bewegung versetzt. Sobald in der Flüssigkeit ein deutlicher Niederschlag bleibend entsteht, ist die Probe fertig. Ein Opalisiren der Flüssigkeit aber darf man nicht berücksichtigen, da es von einer Spur fremder Metalle herrührt, und sich wohl von der plötzlichen wolkigen Trübung unterscheiden lässt, welche die Bildung der Harnstoff-Quecksilberverbindung und damit die Beendigung der Analyse anzeigt. Die Quecksilberlösung darf hierbei nicht zu concentrirt sein; hat man also bis zu diesem Punct z. B. 7,8 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ist sie zu concentrirt, um eine genaue Bestimmung zuzulassen; man verdünnt sie daher mit ihrem gleichen Volum Wasser und macht die Probe zum zweiten Mal. Haben wir jetzt auf 10 CC. der mit Harnstoff versetzten Kochsalzlösung bis zur Bildung einer Trübung 15,5 CC. Quecksilberlösung nöthig gehabt, so setzt man zu je

155 CC. Quecksilberlösung
45 CC. Wasser.

wodurch man 200 CC. einer Lösung erhält, von der 20 CC. genau 200 Milligrm. Kochsalz, oder 1 CC. 10 Milligrm. Kochsalz, oder 6,065 Milligrm. Chlor anzeigen. Ein Controlversuch muss endlich bestätigen, dass man auf obige 10 CC. Normalkochsalzlösung (= 0,200 Grm.) 20 CC. der Quecksilberlösung genau bedarf, um bei dem letzten Tropfen eine deutliche Trübung zu bekommen. Den Grad dieser Trübung muss man sich wohl merken, denn dadurch, dass man bei der eigentlichen Bestimmung im Harn bald bis zur

Entstehung einer starken, bald nur bis zur schwachen Trübung. die Quecksilberlösung zusetzt, entsteht ein Fehler, den man bei einiger Uebung leicht beseitigt.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass die Harnstoff-Quecksilberverbindung in verdünnter Salpetersäure etwas löslicher, als in reinem Wasser, und in diesem wieder mehr als in einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff ist. Im Harn haben wir nun mehr Harnstoff, als wir der Kochsalzlösung bei der Titrirung zusetzten, es wird sich also durch die frei gewordene Salpetersäure salpetersaurer Harnstoff bilden, der die Löslichkeit des Harnstoff-Quecksilberoxyds vermindert. Bei der Titrirung der Quecksilberlösung mit der Normalkochsalzlösung, die keine fremden Salze und nur eine geringe Menge Harnstoff enthält, werden wir daher einen kleinen Ueberschuss zufügen müssen, weil die ersten Spuren des Niederschlags durch die frei gewordene Salpetersäure gelöst werden. Wir setzen daher der Kochsalzlösung bei der Titrirung der Quecksilberlösung 5 CC. einer gesättigten Glaubersalzlösung hinzu, wodurch saures schwefelsaures Natron gebildet wird, das ebenso, wie der bei der Titrirung im Harn gebildete salpetersaure Harnstoff, die Löslichkeit der Quecksilber-Harnstoffverbindung vermindert, und beugen also dadurch dem sonst entstehenden Fehler vor.

4. Barytlösung. Man bereitet sie durch Vermischen von 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt mit 2 Volum ebenfalls kalt gesättigtem Aetzbarytwasser.

C. *Ausführung im Harn.*

Will man im Harn den Kochsalzgehalt bestimmen, so muss zuerst die darin enthaltene Phosphorsäure entfernt werden, wozu die Barytlösung 4 dient. Von dieser Lösung vermischt man 20 CC. mit 40 CC. Harn und filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein nicht angefeuchtetes Filter ab; ist das Filtrat alkalisch, so sättigt man es sehr vorsichtig mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit eben eine sehr schwach saure Reaction zeigt. Ein Ueberschuss von Salpetersäure stört das Resultat bedeutend.

Zum Versuch misst man 15 CC. dieser Flüssigkeit, also 10 CC. Harn entsprechend, mit einer Pipette, die dieses Volum ohne Unterabtheilung genau fasst, ab und lässt die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas fliessen. Aus der Mohr'schen Pipette oder einer Bürette lässt man darauf die titrirte Quecksilberlösung 3 zufliessen, bis sich die wohl gemerkte bleibende Trübung eingestellt hat. Hat man diesen Punct erreicht, so liest man die verbrauchten CC. ab, ein jeder entspricht 10 Milligrm. (0,010) Kochsalz oder 6,065 Milligrm. Chlor, und berechnet daraus den Gehalt der ganzen Harnmenge.

Beispiel.

15 CC. obiger Mischung = 10 CC. Harn bedurften bis zur bleibenden Trübung 15 CC. Quecksilberlösung, so entsprechen diese 150 Milligrm. (0,150) Kochsalz in 10 CC. Harn. 1000 CC. enthalten also 15,00 Grm.

Modification dieser Ausführung bedingt durch einen Albumingehalt des Harns, siehe beim Harnstoff §. 60 D.

II. Mit salpetersaurem Silberoxyd.

A. *Princip.* Das Princip dieser Methode ist leicht gefunden, man versetzt den filtrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Harn so lange mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, als dadurch noch ein Niederschlag erzeugt wird; allein es ist schwer, diesen Punct, ohne zu filtriren, genau zu treffen, wodurch die Methode allerdings an Bequemlichkeit und Genauigkeit verliert. *Mohr* schlug daher vor bei der Titrirung chlorhaltiger Flüssigkeiten denselben einige Tropfen neutraler chromsaurer Kalilösung zuzusetzen und nun die Analyse wie gewöhnlich auszuführen. Die Endreaction giebt sich bei dieser Modification auf eine schöne augenfällige Weise kund, indem, sobald alles Chlor durch die Silberlösung gefällt ist, der nächste Tropfen eine schon rothe Fällung von chromsaurem Silberoxyd erzeugt. Diese Abänderung verlangt aber neutrale oder höchstens schwach alkalische Flüssigkeiten, unter keiner Bedingung aber darf der leichten Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds wegen, freie Säure zugegen sein. — So trefflich diese Methode bei reinen chlorhaltigen Flüssigkeiten ist, so stösst man doch bei ihrer Anwendung auf den Harn auf erhebliche Missstände, hervorgebracht durch die nothwendig neutrale Reaction desselben. Viele vergleichende Versuche, die ich einmal nach *Liebig's* Methode, dann nach *Mohr's* und endlich auf gewichtsanalytischem Wege ausführte, gaben mir bei der Titrirung mit Silberlösung unter Zusatz von chromsaurem Kali immer ein zu hohes Resultat. Der Grund davon lässt sich leicht finden. Führt man genau nach *Mohr's* Methode eine Titrirung zu Ende, setzt jetzt, um das gebildete chromsaure Silberoxyd wieder zu zersetzen, einige Tropfen Kochsalzlösung zu bis die Farbe der Flüssigkeit wieder rein gelb geworden ist, so ist der nun gebildete Niederschlag kein reines Chlorsilber. Filtrirt man denselben bei Abschluss des Lichtes ab und behandelt man ihn nach dem Auswaschen mit kalter verdünnter Salpetersäure, so färbt sich diese und im Filtrat lässt sich mit Salzsäure eine nicht unerhebliche Menge von Silber nachweisen. — Es unterliegt keinem Zweifel, in neutraler Flüssigkeit wird Silberoxyd durch die Farb- und Extractivstoffe, sowie auch durch die Harnsäure, mit niedergeschlagen, wodurch nothwendig eine Unge-

nauigkeit der Methode erwachsen muss. Die Phosphorsäure stört das Resultat nicht, denn das chromsaure Silberoxyd bildet sich vor dem phosphorsauren (vergleiche §. 10 C 6). *(Analytische Belege I.)*

Auch selbst in saurer Lösung sind die Farb- und Extractivstoffe etc. nicht ganz ohne Einfluss, daher ich es vorziehe bei der Titrirung des Harns mit Silberlösung, denselben zuvor wie bei *Liebig's* Methode mit Barytlösung auszufällen, es werden dadurch die Harnsäure und auch erhebliche Menge oben genannter Stoffe entfernt.

B. Bereitung der Lösungen.

1. Salpetersaure Silberoxydlösung von bekanntem Gehalt. Diese Lösung muss im Liter 18,463 Grm. Silber enthalten, so dass 1 CC derselben 10 Milligrm. Chlornatrium oder 6,065 Milligrm. Chlor entspricht. Man erhält sie einfach durch Auflösen von 18,463 Grm. chemisch reinen Silbers in Salpetersäure und Verdünnen der Lösung bis zum Liter. Zweckmässig stellt man sich auch noch eine 10mal verdünntere Lösung dar, von der 1 CC. nur 0,6065 Milligrm. Chlor oder 1 Milligrm. Kochsalz anzeigt.

Für die *Mohr'sche* Modification muss die Lösung absolut säurefrei sein, man verdampft sie daher im Wasserbade zur Trockne, erhitzt so lange, bis alle freie Salpetersäure entfernt ist, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und verdünnt zum Liter. Steht chemisch reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd zur Verfügung, so wiegt man einfach 29,063 Grm. ab, löst in Wasser und verdünnt zum Liter.

2. Barytlösung. Siehe §. 58, B. 4.

3. Lösung von neutralem chromsauren Kali für die Modification nach *Mohr*.

C. Ausführung im Harn.

20 CC. Barytlösung vermischt man mit 40 CC. Harn und filtrirt den entstandenen Niederschlag ab. Von dem Filtrat nimmt man 15 CC., entsprechend 10 CC. Harn, säurt mit Salpetersäure an und lässt darauf die Silberlösung so lange zufliessen, als noch ein Niederschlag entsteht. Da die Flüssigkeit nicht leicht vollkommen klar wird, so muss man, um den Endpunct zu treffen, wiederholt abfiltriren und das Filtrat prüfen, wodurch die Methode sehr an Bequemlichkeit verliert. Jedenfalls muss ein zweiter Versuch das Resultat des ersten bestätigen.

Nach der Modification nach *Mohr* nimmt man 10 CC. des filtrirten Harns, neutralisirt ihn, im Falle er sauer ist, genau mit kohlensaurem Natron, verdünnt mit 5—10 CC. Wasser, setzt 5—6 Tropfen der neutralen chromsauren Kalilösung zu und lässt darauf die Silberlösung so lange zufliessen, bis die rein gelbe Färbung der

Flüssigkeit anfängt ins Röthliche überzugehen. Die Endreaction tritt sehr scharf ein. Die Methode ist in jeder Beziehung bequem, allein die Resultate fallen immer etwas zu hoch aus.

Anhang.

§. 59.

Quecksilberbestimmung nach Liebig.

A. *Princip.* Das dieser Titrirmethode zum Grunde liegende Princip ist ebenfalls schon §. 13. B 5 beim phosphorsauren Natron angegeben. Wir haben daselbst gesehen, dass ein Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, so lange er noch nicht krystallinisch geworden ist, sich mit Leichtigkeit durch Zusatz von Kochsalz wieder auflöst, indem sich Sublimat bildet, wodurch phosphorsaures Natron nicht gefällt wird. Ein Aequivalent phosphorsaures Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Auflösung 1 Aeq. Chlornatrium; kennen wir also den Gehalt der hierzu verbrauchten Volumina Kochsalzlösung, so berechnet sich daraus leicht die Menge des vorhandenen Quecksilberoxyds.

Wir bedürfen zur Ausführung 2 Lösungen.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt. Die zur Titrirung des Quecksilberoxyds dienende Kochsalzlösung muss im Liter 10,852 Grm. Chlornatrium enthalten. Wir können daher diese Quantität reines und geglühtes Kochsalz abwägen, in Wasser auflösen und die Flüssigkeit bis zu einem Liter verdünnen, oder einfacher 20 CC. der oben §. 58 B 1 besprochenen kalt gesättigten Kochsalzlösung, die also 6,368 Grm. enthalten, bis auf 586,8 CC., verdünnen. In beiden Fällen bekommt man eine Normallösung, die in jedem CC. 0,010852 Grm. Kochsalz enthält, entsprechend 0,020 Grm. Quecksilberoxyd. Jeder bei der Titrirung verbrauchte CC. zeigt also 20 Milligrm. Quecksilberoxyd an.

2. Eine kalt gesättigte Lösung von phosphorsaurem Natron. Zu ihrer Darstellung übergiesst man reines officinelles phosphorsaures Natron mit kaltem Wasser und lässt unter Umschütteln 24 Stunden stehen.

C. *Ausführung.*

Es ist bei dieser Methode ebenfalls nothwendig, dass die Quecksilberlösung nicht zu concentrirt ist, und zwar theils der genaueren Abmessung wegen, theils weil sich die Grenzen der Reaction in verdünnten Flüssigkeiten schärfer wahrnehmen lassen als in concentrirten; es ist gut, wenn die zur Probe dienende Quecksilberlösung in 10 CC. nicht mehr als 180—200 Milligrm. Oxyd enthält.

Wir machen daher zuerst folgenden vorläufigen Versuch. Man misst 10 CC. der Normalkochsalzlösung ab, versetzt sie mit 4 CC. der gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron, und lässt nun die zu prüfende Quecksilberlösung so lange tropfenweise zufliessen, bis eine bleibende Trübung entstanden ist.

Hat man hierzu etwa 5 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ist diese zu concentrirt; es sind darin 200 Milligrm. Oxyd (in 10 CC. also 400 Milligrm.). Wir müssen sie daher vor der eigentlichen Prüfung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnen.

Von der so verdünnten Quecksilberlösung misst man wieder 10 CC. ab, und versetzt sie in einem Becherglase mit 4 CC. der phosphorsauren Natronlösung. Die Bürette muss jetzt schon mit der Kochsalzlösung gefüllt sein, und diese lässt man darauf unter beständigem Umrühren so lange, zuletzt sehr langsam, zufliessen, bis der Niederschlag verschwunden und die Flüssigkeit wieder absolut klar geworden ist.

Hierbei ist jedoch wohl zu bemerken, dass der Zusatz der Kochsalzlösung rasch erfolgen muss, denn wenn das gefällte phosphorsaure Quecksilberoxyd nur wenige Minuten in der Flüssigkeit stehen bleibt, so wird es krystallinisch und löst sich nun nicht wieder auf. Ferner darf die Quecksilberlösung nicht zuviel freie Säure enthalten; reagirt sie daher nach dem Zusatz des phosphorsauren Natrons noch stark sauer, so neutralisirt man sie vorher mit einigen Tropfen kohlensaurer Natronlösung, bis sich basiches Salz niederschlägt, bringt dieses durch ein oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung, fügt jetzt 4 CC. phosphorsaures Natron hinzu, und titrirt mit der Kochsalzlösung wie vorhin.

Es ist einleuchtend, dass man, um das phosphorsaure Quecksilberoxyd wieder aufzulösen, einen kleinen Ueberschuss der Kochsalzlösung zusetzen muss, wodurch aber der wahre Gehalt an Quecksilberoxyd vergrössert wird. Operirt man umgekehrt, lässt man die Quecksilberlösung zu einem Gemisch der Kochsalzlösung mit phosphorsaurem Natron fliessen, so setzt man, um den Niederschlag entstehen zu machen, immer etwas Quecksilberlösung mehr zu. Nach letzterem Verfahren fällt also die Quecksilberbestimmung etwas zu niedrig aus.

Combinirt man aber beide Methoden, so bekommt man sehr genaue Resultate; man operirt daher am sichersten also:

(Methode I.) Man misst 10 CC. der Quecksilberlösung ab, setzt 5 CC. der phosphorsauren Natronlösung zu, und lässt sogleich, ohne zu warten, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, die Kochsalzlösung zuletzt sehr langsam zufliessen. Angenommen man hierzu 12,5 CC. verbraucht.

(Methode II.) Jetzt misst man genau 12,5 CC. derselben Kochsalzlösung ab, setzt 4 CC. phosphorsaures Natron zu, und lässt zu dieser Mischung von der nämlichen Quecksilberlösung zufliessen, bis ein bleibender Niederschlag erscheint.

Haben wir hierzu z. B. 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so bekommen wir jetzt durch folgende Zusammenstellung den wahren Gehalt.

Es wurden verbraucht auf

(Methode I.)	10 CC. Quecksilberlösung	12,5 CC. Kochsalzlösung.
(Methode II)	10,25 CC. „	12,5 CC. „
	20,25 CC. Quecksilberlös. also	25 CC. Kochsalzlösung.

Ein jeder CC. der Kochsalzlösung zeigt 20 Milligrm. Quecksilberoxyd an, daher entsprechen 25 CC. derselben, welche verbraucht worden sind, $(20 \times 25) = 500$ Milligrm. Quecksilberoxyd, welche in 20,25 CC. der verdünnten Quecksilberlösung enthalten sind. Da wir letztere aber vor der eigentlichen Prüfung mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnen mussten, so entsprechen 20,25 CC. dieser verdünnten 10,125 CC. der ursprünglichen Lösung, in welcher also 500 Milligrm. Oxyd enthalten sind.

Harnstoffbestimmung.

§. 60.

A. *Princip.* Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Harnstoff eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, und neutralisirt man die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen flockigen aufgequollenen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Fährt man mit dem Zusatz der Quecksilberlösung und des kohlensauren Natrons abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so tritt ein Punct ein, bei dem die Mischung durch den Zusatz des kohlensauren Natrons eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat, oder basischem Salz, annimmt. Filtrirt man jetzt ab, so enthält die Flüssigkeit keine bestimmbare Menge Harnstoff mehr; aller Harnstoff ist in Verbindung mit Quecksilberoxyd gefällt. Der entstandene Niederschlag enthält auf 1 Aequivalent Harnstoff 4 Aequivalente Quecksilberoxyd. Die oben beschriebene gelbe Färbung mit kohlensaurem Natron wird also nicht eher eintreten, als bis man auf 10 Theile Harnstoff in der Harnstofflösung ein Volum der Quecksilberlösung zugesetzt hat, worin sich 77 Th. Oxyd befinden; dies sind aber 4 Aeq. auf 1 Aeq. Harnstoff.

Setzt man aber der Harnstofflösung nicht mehr Quecksilberlösung hinzu, als zur genauen Fällung nöthig ist, so bleibt also

die Mischung mit kohlensaurem Natron noch weiss, lässt man dieselbe aber nun einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlags, derselbe wird krystallinisch und die überstehende Flüssigkeit giebt jetzt mit Alkalien einen gelben Niederschlag. In der sauren Lösung wird nämlich durch längeres Stehen die Verbindung mit 4 Atom Quecksilberoxyd zurückgeführt in eine Verbindung, die weniger Oxyd enthält, d. h. ein Theil des Quecksilberoxyds tritt wieder in Lösung.

Um nun den Punct zu treffen, bei dem aller Harnstoff gefällt ist, ob man also die richtige, zur Hervorbringung der Verbindung mit 4 Atom Quecksilberoxyd nöthige Menge des Quecksilbersalzes zugesetzt hat, ist ein Neutralisiren mit kohlensaurem Natron nothwendig. Wenn die Mischung, z. B. ein Tropfen derselben, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen kohlensaurer Natronlösung vermischt, weiss bleibt, so befindet sich in der Flüssigkeit noch freier Harnstoff; erst dann, wenn sich beim Zusammenfliessen der beiden Tropfen an der Oberfläche derselben eine gelbe Haut zeigt, ist die Grenze erreicht, oder richtiger schon ein wenig überschritten. Zur Hervorbringung dieser Endreaction bedarf man nur einer sehr geringen Menge überschüssigen Quecksilberoxyds.

Kennen wir also den Gehalt unserer Quecksilberlösung an Oxyd und bestimmen wir ferner das Volum derselben, welches wir einer Harnstofflösung von unbekanntem Gehalt bis zur völligen Ausfällung zusetzen mussten (bis also beim Neutralisiren eines Tropfens der Mischung mit kohlensaurem Natron eine gelbe Färbung sich zeigt), so lässt sich daraus der Gehalt der Lösung an Harnstoff berechnen. Oder man hat umgekehrt zur Fällung einer bekannten Menge Harnstoff, z. B. 100 Milligrm., ein gewisses Volum der Quecksilberlösung nöthig gehabt, so wird in Harnstofflösungen von unbekanntem Gehalt dasselbe Volum der Quecksilberlösung die nämliche Menge Harnstoff, als 100 Milligrm., anzeigen.

B. *Bereitung der erforderlichen Lösungen.*

1. Harnstofflösung von bekanntem Gehalt. Man löst 4. Grm. reinen, bei 100° getrockneten, Harnstoff in Wasser auf und verdünnt so weit, dass das Volum der Flüssigkeit genau 200 CC. beträgt. 10 CC. dieser Lösung enthalten also genau 200 Milligrm. Harnstoff.

2. Salpetersaure Quecksilberoxydlösung. Die zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn dienende Quecksilberlösung muss so concentrirt sein, dass 20 CC. derselben genau hinreichen, um den Harnstoff in 10 CC. der Lösung 1 (worin also 200 Milligrm. Harnstoff sind) sicher auszufällen.

1 CC. der Quecksilberlösung soll also 10 Milligrm. Harnstoff entsprechen, und zu diesem Zweck muss sie erstens eine Quantität Oxyd enthalten, welche ausreicht, um mit 200 Milligrm. Harnstoff die Verbindung mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd zu bilden, ferner aber einen kleinen Ueberschuss, welcher dient, um die vollständige Fällung des Harnstoffs anzuzeigen; so zwar, dass bei der Hinzufügung des letzten Tropfens der 20 CC. zu 10 CC. der Harnstofflösung, wenn einige Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natron auf einem Uhrglase versetzt werden, eine deutliche gelbe Färbung wahrnehmbar ist.

Liebig hat gefunden, dass auf 100 Milligrm. Harnstoff, welche der Rechnung nach 720 Milligrm. Quecksilberoxyd bedürfen, 10 CC. der Quecksilberlösung 772 Milligrm. Oxyd enthalten müssen, um auch in verdünnten Flüssigkeiten eine deutliche Reaction auf Quecksilberoxyd mit kohlensaurem Natron zu bekommen. Jeder CC. der Lösung muss also einen Ueberschuss von 5,2 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten; ein Liter also im Ganzen 77,2 Grm. Oxyd oder 71,48 reines Quecksilber.

a. Bereitung aus reinem Quecksilber.

Hat man chemisch reines Quecksilber, so wägt man 71,48 Grm. davon ab, bringt dieses in ein Becherglas und löst es darin in reiner Salpetersäure auf. Ist die Lösung erfolgt, so erwärmt man unter häufigem Zusatz von Salpetersäure so lange, bis man keine Spur von salpetrigsauren Dämpfen mehr entweichen sieht, bis also das Oxydul in Oxyd vollkommen übergeführt ist, und dampft sie nun in demselben Glase bis zur Syrupdicke ab. Das so erhaltene salpetersaure Quecksilberoxyd wird darauf mit Wasser genau bis zu einem Liter verdünnt; sollte sich hierbei basisches Salz abscheiden, so lässt man dasselbe sich absetzen, giesst die klare Flüssigkeit vorsichtig ab, und bringt den Niederschlag durch ein oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung. Die so erhaltene Lösung muss nun auf ihre Richtigkeit, wie gleich angegeben werden soll, geprüft werden.

b. Bereitung aus salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Hat man kein chemisch reines Quecksilber zu seiner Verfügung, so muss man sich, auf gleiche Weise wie beim Kochsalz angegeben (§. 58. B. 3. a.), eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul verschaffen, und dies durch Salpetersäure in Oxyd überführen.

Der Gehalt der so erhaltenen Lösung an Quecksilberoxyd ist natürlich unbekannt und muss daher zuvor ermittelt werden; hierzu dient uns die §. 59. beschriebene Titrirmethode. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man 10 CC. der concentrirten

Quecksilberlösung mit ihrem fünf- oder zehnfachen Volum Wasser, je nach ihrer Concentration, verdünnt und in 10 CC. dieser verdünnten Lösung den Oxydgehalt mit phosphorsaurem Natron und der titrirten Kochsalzlösung §. 59. annäherungsweise bestimmt.

Haben wir z. B. zu 10 CC. der fünffach verdünnten Lösung 18,5 CC. Kochsalzlösung verbraucht, so berechnet sich der Wasserzusatz hiernach leicht.

Zu 10 CC. der nicht verdünnten Quecksilberlösung sollten 38,6 CC. Kochsalzlösung (entsprechend $20 \times 38{,}6 = 772$ Milligrm. Quecksilberoxyd) verbraucht werden, es sind dazu verbraucht $5 \times 18{,}5 = 92{,}5$ CC. Kochsalzlösung. Erfordern nun 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung 92,5 CC. Kochsalzlösung, so hat man 4,16 CC. derselben genau nöthig für 38,6 CC. Kochsalzlösung. In 416 CC. sind also 77,2 Grm. Quecksilberoxyd, genau die Menge, die ein Liter enthalten soll; wir haben also nur 416 CC. der concentrirten Lösung auf ein Liter zu verdünnen, um eine Lösung zu bekommen, von der 1 CC. genau 10 Milligrm. Harnstoff anzeigt.

Es ist jedoch zweckmässig, nicht gleich die berechnete Wassermenge zuzusetzen, sondern etwas weniger, und die Lösung dann mit der Harnstofflösung 1 zu prüfen und fertig zu machen. Dies führt man auf folgende Art aus.

c. Tritrirung der bereiteten Quecksilberlösung.

Von der Harnstofflösung 1 misst man mit einer Pipette genau 10 CC. ab, lässt diese in ein kleines Becherglas ausfliessen und setzt nun die annäherungsweise verdünnte Quecksilberlösung tropfenweise so lange zu, bis einige Tropfen der Mischung, auf einem Uhrglase mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eine deutliche gelbe Färbung geben.

Hat man bis zu diesem Punkt z. B. 19,25 CC. der Quecksilberlösung verbraucht, so setzt man auf je 192,5 CC. derselben 7,5 CC. Wasser zu und bekommt so 200 CC. Lösung, von der 20 CC. genau den Harnstoff aus 10 CC. der Harnstofflösung fällen. Durch eine zweite Probe überzeugt man sich von der Richtigkeit; ist nach Verbrauch von 20 CC. die Erscheinung der gelben Farbe deutlich, so kann die Lösung zur Harnstoffbestimmung im Harn benutzt werden.

3. Barytlösung. Es ist dieselbe, die wir bei der Bestimmung des Kochsalzes benutzen. Wir erhalten sie durch Mischung von 1 Volum salpetersaurer Barytlösung und 2 Volum Aetzbarytwasser, beide kalt gesättigt.

C. *Ausführung.*

Um mittelst dieser Methode den Harnstoff im Harn bestimmen zu können, muss ebenso wie beim Kochsalz die Phosphorsäure

entfernt werden. Man misst daher mit einer Pipette 40 CC. des Harns ab, versetzt denselben mit 20 CC. der Barytlösung und filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein nicht angefeuchtetes Filter ab. Von dem Filtrat misst man für jede Analyse 15 CC. ab, die also genau 10 CC. Harn entsprechen. — In den meisten Fällen ist ein Volum der Barytlösung auf 2 Volum Harn genügend, um alle Phosphorsäure und Schwefelsäure zu entfernen, so dass noch etwas Baryt in der Lösung bleibt. Enthält aber der Harn kohlensaure Alkalien, was unter Umständen hohlensaures Ammon, von zersetztem Harnstoff, sein kann, so reicht 1 Volum Barytlösung auf 2 Volum Harn nicht hin; es muss dann mehr genommen werden. Mischt man 3 Volum Barytlösung mit 4 Volum Harn, so nimmt man vom Filtrat 17,5 CC. (entsprechend 10 CC. Harn); bei gleichen Volumen Barytlösung und Harn nimmt man zur Probe 20 CC. u. s. f.

Zu dieser abgemessenen Menge Harn lässt man, ohne vorher zu neutralisiren (bei der Kochsalzbestimmung musste dies geschehen), aus der Mohr'schen Pipette die titrirte Quecksilberlösung unter beständigem Umrühren zufliessen, und nimmt, sobald man keine Fällung mehr bemerkt und sich das Gemisch nicht weiter verdickt, die Probe vor. Zu diesem Zweck bringt man einige Tropfen des Gemisches mit einem Glasstabe auf ein Uhrglas, und lässt vom Rande des Uhrglases aus einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zufliessen, wozu man sich zweckmässig einer Mohr'schen Kautschukpipette bedient. Behält die Mischung noch einige Secunden ihre weisse Farbe, so ist noch freier Harnstoff zugegen, man setzt daher noch einige Tropfen Quecksilberlösung hinzu, prüft wieder und wiederholt dies so oft, bis bei einer neuen Probe auf dem Uhrglase nach dem Zufliessen der kohlensauen Natronlösung eine deutliche gelbe Färbung entsteht.

Aus der Anzahl der verbrauchten CC. Quecksilberlösung berechnet man darauf den Gehalt an Harnstoff, wobei jedoch unter Umständen einige Correcturen vorzunehmen sind, die in Folgendem besprochen werden sollen.

D. *Modificationen des Verfahrens und Correcturen, bedingt durch verschiedene Umstände.*

1. Der Harn enthält mehr als 2% Harnstoff.

Unsere Quecksilberlösung ist auf eine Harnstofflösung titrirt, die 2% Harnstoff enthält, wir bedürfen also für 15 CC. unserer Harnstoftlösung zur völligen Ausfällung des Harnstoffs, sowie zur Erreichung der Endreaction mit kohlensaurem Natron, 30 CC. Quecksilberlösung. Die Mischung wird also 45 CC. ausmachen, und darin haben wir $30 \times 5{,}2 = 156$ Milligrm. freies Quecksilberoxyd; jeder

CC. enthält also 3,47 Milligrm. Wenn die 15 CC. der Harnstofflösung 4% Harnstoff enthalten, und man setzt auf 15 CC. derselben 60 CC. Quecksilberlösung zu, so hat man zusammen 75 CC. Mischung, worin sich $60 \times 5{,}2 = 312$ Milligrm. freies Quecksilberoxyd befinden, in jedem CC. also 4,16 Milligrm., demnach 0,69 Milligrm. Oxyd mehr, als zur Hervorbringung der Endreaction mit kohlensaurem Natron erforderlich ist.

Es hat sich nun gezeigt, dass man bei Harnanalysen einen Fehler macht, sobald der Harnstoffgehalt über 2% steigt, wodurch der wahre Gehalt an Harnstoff verringert wird. Enthält der Harn, wie im obigen Falle, 4% Harnstoff, so würde man nicht 60, sondern nur 59,37 CC. Quecksilberlösung nöthig haben.

Diesen Fehler vermeidet man dadurch, dass man auf 15 CC. Harn, für die Anzahl der CC. Quecksilberlösung, die man mehr als 30 CC. zur Fällung braucht, der Mischung die halbe Anzahl CC. Wasser vor der Probe mit kohlensaurem Natron zusetzt. Verbraucht man also z. B. 50 CC. Quecksilberlösung auf 15 CC. Harn, also 20 CC. mehr als 30, so setzt man 10 CC. Wasser vor der Probe mit kohlensaurem Natron zu.

2. Der Harn enthält weniger als 2% Harnstoff.

Ganz aus denselben Gründen, die oben angeführt sind, muss man, sobald der Harnstoff des Harns nur 1% beträgt, um die Endreaction zu bekommen, auf 15 CC. Harn nicht 15 CC. der Quecksilberlösung, sondern 15,3 CC. zusetzen. Durch diesen Fehler wird natürlich der Gehalt an Harnstoff vergrössert, und um ihn zu beseitigen, muss man bei verdünnterem Harn für je 5 CC. Quecksilberlösung, die man weniger als 30 CC. verbraucht, von der Summe der verbrauchten CC. Quecksilberlösung 0,1 CC. abziehen Hat man also auf 15 CC. Harn 25 CC. Quecksilberlösung, also 5 weniger als 30 CC. verbraucht, so zieht man für diese 5 CC. 0,1 CC. ab, und berechnet daher nur 24,9 CC. Quecksilberlösung etc.

3. Der Harn enthält Kochsalz.

Sobald in einem Harn der Kochsalzgehalt 1—1½ p. C. erreicht, übt dieses einen Einfluss auf die Bestimmung des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd aus Setzt man nämlich 10 CC. unserer Harnstofflösung 20 CC. der Quecksilberlösung zu, so wird man am Ende eine deutliche Reaction auf Quecksilber mit kohlensaurem Natron bekommen, dieselbe bleibt aber aus, sobald wir der Harnstofflösung 100—200 Milligrm. Kochsalz zufügen, und um dieselbe jetzt zum Vorschein zu bringen, müssen wir noch 1½—2½ CC. Quecksilberlösung zusetzen. Die Harnstoffbestimmung fällt also

um 15—25 Milligrm, zu hoch aus. Ganz derselbe Fall tritt auch beim Harn ein, sobald derselbe 1—1½ p. C. Kochsalz enthält. Diese Erscheinung hat in der Bildung von Sublimat ihren Grund.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Kochsalz zerlegen sich bekanntlich in Sublimat und salpetersaures Natron, Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung nicht, und bleibt daher in Lösung. Dies ist natürlich auch der Fall bei der Harnstoffbestimmung im Harn; der Ueberschuss des Quecksilberoxyds, welcher beim Zusatz von kohlensaurem Natron die gelbe Färbung geben soll, befindet sich aber jetzt nicht in der Form von salpetersaurem Salz, sondern von Sublimat neben freier Salpetersäure. Setzen wir dieser Mischung nun kohlensaures Natron zu, so bildet sich durch die freie Salpetersäure doppelt kohlensaures Natron, und dieses fällt den Sublimat nicht, daher bleibt die Reaction aus und wir müssen noch mehr salpetersaures Quecksilberoxyd zusetzen, um dieselbe zu bekommen. Enthält die Mischung einen grösseren Kochsalzgehalt, als 1—1½ p. C., so steigt damit auch die Menge des gebildeten Sublimats, und beim Zusatz von kohlensaurem Natron ist die frei werdende Kohlensäure nun nicht mehr genügend, um die Fällung alles Quecksilberoxyds zu verhüten, es entsteht daher jetzt ein braungelber Niederschlag. Hierin liegt nach *Liebig* der Grund, warum die Anzeige der vollendeten Fällung des Harnstoffs durch die Gegenwart einer gewissen Quantität Kochsalz (1—1½ p. C.) weiter hinaus gerückt wird, und warum die Grenze der Reaction sich nicht erweitert, wenn der Kochsalzgehalt noch mehr zunimmt.

Enthält nun ein Harn 1—1½ p. C. Kochsalz, so muss man, um die richtige Anzahl von Milligrammen Harnstoffs in 10 CC. Harn zu bekommen, von den verbrauchten CC. der Quecksilberlösung 2 CC. abziehen und nur den Rest auf Harnstoff berechnen; die erhaltenen Resultate sind dann richtig und vergleichbar.

Handelt es sich aber um die absolute Quantität Harnstoff im Harn, so muss das Chlor zuvor entfernt werden, wozu uns eine Silberlösung von bekanntem Gehalt dient, die ebenso wie die Quecksilberlösung zur Kochsalzbestimmung in 1 CC. genau 10 Milligrm. Chlornatrium entspricht.

Diese Silberlösung bekommt man durch Auflösen von 11,601 Grm. geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd in Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu 400 CC. 1 CC. entspricht 10 Milligrm. Kochsalz. Die Ausführung ist nun folgende:

In 15 CC. des durch Barytlösung gefällten Harns, die also 10 CC. ursprünglichem Harn entsprechen, bestimmen wir mittelst der Quecksilberlösung §. 58 den Kochsalzgehalt. Haben wir bis

zur bleibenden Trübung z. B. 17,5 CC. verbraucht, so zeigen diese 175 Milligrm. Kochsalz an, die daher durch die correspondirende Silberlösung ebenfalls vollständig gefällt werden. Mit einer Pipette messen wir nun 30 CC. derselben Harnmischung ab, machen die Reaction durch einen Tropfen Salpetersäure schwach, aber deutlich sauer und versetzen dieses Volum darauf mit 2×17,5 CC.=35 CC. der Silberlösung. Das Gesammtvolum der Mischung beträgt also 65 CC.; man filtrirt das ausgeschiedene Chlorsilber ab, und nimmt von dem Filtrat stets die Hälfte der gemischten Flüssigkeit, also 32,5 CC., worin sich 10 CC. Harn befinden.

In dieser Menge wird nun der Harnstoff wie gewöhnlich mit der titrirten Quecksilberlösung bestimmt, wobei jedoch die Verdünnung in Folge der zugesetzten Silberlösung berücksichtigt werden muss. (D. 2.)

4. Der Harn enthält Albumin.

Ist ein Harn albuminhaltig, so lässt sich der Harnstoff, sowie das Kochsalz darin, nicht direct nach den beschriebenen Methoden bestimmen, sondern das Eiweiss muss zuvor entfernt werden. Das gewöhnliche Verfahren erleidet daher folgende Modification.

50 CC. Harn versetzt man, sobald derselbe nicht deutlich sauer reagirt, mit 1 oder 2 Tropfen Essigsäure und bringt das aufgelöste Albumin durch Kochen zur Coagulation (§. 18. B. 9.). Das ausgeschiedene Eiweiss filtrirt man durch ein angefeuchtetes faltiges Filter ab und wäscht dasselbe sorgfältig mit destillirtem Wasser aus. Das Waschwasser vermischt man mit dem ersten Filtrat und bestimmt das Gesammtvolum dieser Flüssigkeit; angenommen, es sei 100 CC., so entsprechen diese also 50 CC. Harn. Durch Zusatz von 25 CC. der Barytlösung fällt man darauf die vorhandene Phosphorsäure, filtrirt ab, und benutzt vom Filtrat 25 CC. (10 CC. Harn entsprechend) zur Harnstoffbestimmung wie gewöhnlich unter Berücksichtigung der, in Folge des Waschwassers verursachten Verdünnung.

Andere 25 CC. benutzt man, nach vorsichtigem Ansäuren mit Salpetersäure, zur Bestimmung des Kochsalzes. (§. 58.)

5. Der Harn enthält kohlensaures Ammon.

Da der Gehalt eines Harns an kohlensaurem Ammon von zersetztem Harnstoff herrührt, so kann es unter Umständen von Interesse sein, die dem kohlensauren Ammon entsprechende Menge Harnstoff zu bestimmen. *Liebig* fand, dass häufig auch fauler ammoniakalischer Harn, wenn die Zersetzung nicht allzuweit vorgeschritten war, dieselben Resultate gab, wie frischer. Entsteht in einem solchen Harn durch salpetersaures Quecksilberoxyd ein Niederschlag, der auf 1 Acq. Ammoniak 2 Acq. Quecksilberoxyd ent-

hält, so hätte man, da der Harnstoff bei seiner Zersetzung 2 Aeq. Ammoniak liefert, eine gleiche Menge Quecksilberoxyd für zersetzten, wie für unzersetzten Harnstoff nöthig. (1 Aeq. Harnstoff 4 Aeq. Quecksilberoxyd.) Angestellte Versuche ergaben aber, dass dieses Verhältniss nicht constant blieb und dass häufig auch mehr von der Quecksilberlösung verbraucht wurde. Handelt es sich daher um genaue Resultate, so muss Ammon und Harnstoff gesondert bestimmt werden und ersteres auf Harnstoff umgerechnet werden. Es stehen hierzu zwei Wege offen:

a. Eine Portion Harn wird mit Barytlösung gefällt, ein 10 CC. Harn entsprechendes Volum davon im Wasserbade bis zur Vertreibung des Ammons erhitzt und sodann der Harnstoff darin wie gewöhnlich bestimmt. In einer zweiten nicht mit Barytlösung versetzten Menge, ermittelt man volumetrisch das Ammon mit einer titrirten Schwefelsäure, von der jeder CC. 11,32 Milligrm. Ammon oder 20 Milligrm. Harnstoff entspricht. (500 CC. einer solchen Säure müssen 16,333 SO_3. HO. enthalten.).

b. Von dem mit Barytlösung versetzten Harn unterwirft man ein bestimmtes Volum der Destillation und fängt das übergehende Ammoniak in einem bekannten Volum der titrirten Schwefelsäure auf. Mittelst einer Natronlauge, die der Schwefelsäure gleichwerthig ist, titrirt man darauf den Rest der nicht gesättigten Säure zurück und berechnet die so gefundenen gesättigten CC. auf Harnstoff. 1 CC. Schwefelsäure entspricht 20 Milligrm. Harnstoff. — Die Resultate fallen nach dieser zweiten Methode schärfer aus als nach der ersten. (Bereitung derartiger Schwefelsäure und Natronlauge, siehe §. 70.)

Durch eine Reihe vergleichender Untersuchungen fand *Kletzinsky*, dass durch salpetersaures Quecksilberoxyd geringe Mengen anderer stickstoffhaltiger Substanzen zusammen mit dem Harnstoff aus dem Harn gefällt werden, wodurch natürlich der Gehalt an letzterem etwas zu hoch ausfallen muss. Diese unbekannten Materien lassen sich durch Fällung mit Bleizuckerlösung entfernen und so also ihr störender Einfluss beseitigen. Im Durchschnitt beträgt dieser Fehler etwa 2%, denn *Kletzinsky* bekam im Mittel von mehreren Harnstoffbestimmungen, die er einmal auf gewöhnliche Weise, das andere Mal nach vorheriger Ausfällung mit Bleizucker ausführte, in 10 CC. Harn 0,593 Grm. statt 0,580 Grm. Harnstoff. — Der Fehler ist so gering, dass man bei gewöhnlichen Harnanalysen den Umweg einer vorherigen Fällung mit Bleizuckerlösung des mit Essigsäure angesäuerten Harns getrost umgehen kann. Beim Kochen mit Schwefelsäure sollen diese Materien auch Ammoniak geben, und also auch störend auf die Harn-

stoffbestimmung von *Ragsky* und *Heintz* influiren *(Prager Vierteljahresschrift 1855 II, pag. 83.)*

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass Dr. *Limpricht* gefunden hat, dass auch Allantoïn durch salpetersaures Quecksilberoxyd gerade so wie Harnstoff gefällt wird. Die oben beschriebene Methode wird daher einen Fehler geben, sobald im Harn auch Allantoïn vorkommt. *(Annalen d. Chem. u. Pharm. 1853. (October) pag. 99.)* Bis jetzt aber ist das Allantoïn weder im normalen noch krankhaften Harn des Menschen, auch selbst nicht nach dem Genuss von Harnsäure *(Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, pag. 340—341.)* nachgewiesen, obgleich Professor *Städeler* bei gehinderter Respiration Allantoïn im Hundeharn gefunden zu haben angiebt.

Die beiden ausgezeichneten Methoden von *Bunsen* und *Ragsky* zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs übergehe ich, da ihre Ausführung nicht allein zu schwierig ist, sondern auch ziemlich lange dauert, so dass sie sich für ärztliche Zwecke nicht gut eignen. Das ihnen zu Grunde liegende Princip habe ich §. 2. D. 2. kurz angedeutet; was aber die nähere Ausführung anbetrifft, so verweise ich auf *Gorup-Besanez, zoochemische Analyse pag. 269—271. Analen d. Chemie u. Pharm. Bd. 56, pag. 29—34, Bd. 65, pag. 357—387.)*

Die §. 2. D. 3. angeführte Bestimmung von *Millon* steht, was schnelle Ausführung anbetrifft, der *Liebig*'schen Methode am nächsten, doch wird sie durch letztere jetzt auch entbehrlich.

Phosphorsäure.

§. 61.

A. *Princip.* Versetzt man eine Lösung von phosphorsaurem Natron, die zugleich essigsaures Natron und freie Essigsäure enthält, mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid, so bekommt man einen weisslich-gelben voluminösen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, der auf 1 Aeq. Phosphorsäure 1 Aeq. Eisenoxyd enthält. Zu gleicher Zeit wird aber bei der Zersetzung, wenn man gewöhnliches phosphorsaures Natron (2 Na O, HO, PO_5) genommen hat und zur Fällung Eisenchlorid benutzte, aus letzterem 1 Aeq. Salzsäure frei, wodurch das gefällte phosphorsaure Eisen zum Theil wieder gelöst würde, wenn nicht essigsaures Natron in der Flüssigkeit zugegen wäre, mit dem sich nun aber die frei gewordene Salzsäure unter Abscheidung von Essigsäure verbindet. In freier Essigsäure aber ist das phosphorsaure Eisenoxyd unlöslich.

Setzen wir also einer Lösung von unbekanntem Phosphorsäuregehalt essigsaures Natron, und dann eine titrirte Eisenchlorid-

lösung bis zur genauen Fällung aller Phosphorsäure, und bis sich eine Spur überschüssigen Eisens in der Mischung entdecken lässt, zu, so lässt sich aus dem hierzu verbrauchten Volum der Eisenlösung der Gehalt an Phosphorsäure berechnen. 1 Aeq. Eisenoxyd fällt 1 Aeq. Phosphorsäure. Um nun die geringe Menge überschüssig zugesetzten Eisenchlorids, und somit das Ende des Versuchs zu entdecken, legt man ein mit Ferrocyankaliumlösung getränktes Filtrirpapier auf eine weisse Porzellanfläche (oder auf eine Glasscheibe, die auf weissem Papier liegt) und drückt mit einem Glasstab, an welchem ein Tropfen der Mischung hängt, ein doppeltes Filtrirpapier dagegen; enthält die Flüssigkeit überschüssig zugesetzte Eisenlösung, so tritt innerhalb einiger Secunden blaue Färbung ein. Hierbei ist jedoch wohl zu beachten, dass der durch Eisenchlorid in einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit erzeugte Niederschlag, nur so lange die oben angeführte Zusammensetzung (Fe_2O_3, PO_5) besitzt, als noch überschüssige Phosphorsäure vorhanden ist. Setzen wir aber die Eisenlösung in einem geringen Ueberschuss zu, so werden wir in den ersten Augenblicken nachher die angeführte Reaction mit Ferrocyankalium bekommen, aber schon nach sehr kurzer Zeit verschwindet dieselbe wieder; einige Tropfen Eisenchlorid bringen sie wieder zum Vorschein, aber nach einigen Minuten ist sie zum zweiten Mal verschwunden. Man kann sich durch einen Versuch hiervon leicht überzeugen, und hat dies darin seinen Grund, dass das niedergefallene phosphorsaure Eisenoxyd die im Ueberschuss zugesetzte Eisenchloridlösung zersetzt, und durch Aufnahme von mehr Oxyd in eine basischere Verbindung übergeht; man hat daher die zuerst entstehende deutliche Färbung als Ende des Versuchs zu betrachten, obgleich dieselbe nach einiger Zeit wieder verschwindet, was freilich um so langsamer geschieht je mehr freie Essigsäure die Mischung enthält. Um also den richtigen Endpunct des Versuchs genau zu treffen, ist dieses Verhalten wohl zu merken. Das überschüssig zugesetzte Eisenchlorid wird durch das vorhandene essigsaure Natron sogleich in essigsaures Eisenoxyd verwandelt, und nimmt die Flüssigkeit dadurch gewöhnlich eine etwas dunklere Farbe an.

B. *Bereitung der Lösungen.*

a. Die titrirte Eisenchloridlösung. Man erhält dieselbe, wenn man 15,556 Grm. chemisch reines Eisen (Klavierdraht) in reiner Salzsäure mit Zusatz von Salpetersäure löst, im Wasserbade vorsichtig zur Trockne abdampft, um den Ueberschuss von Salzsäure zu entfernen, dann die zurückbleibende Masse, unter Vermeidung jedes Verlustes, in Wasser löst und bis auf 2000 CC. ver-

dünnt. 1 CC. dieser Lösung entspricht dann genau 10 Milligrm. Phosphorsäure.

Anstatt einer solchen Lösung von Eisenchlorid kann auch eine von unbestimmter Concentration angewendet werden, deren Gehalt man durch Titriren ermittelt. Zu diesem Zweck bestimmt man in einer Lösung von phosphorsaurem Natron durch Magnesia auf gewöhnliche Art den Gehalt an Phosphorsäure, misst davon 10 oder 20 CC., die 0,10 bis 0,150 Grm. Phosphorsäure enthalten müssen, mit einer Pipette ab, verdünnt mit 30—40 CC. Wasser und setzt darauf aus einer Bürette die Eisenlösung, nachdem man zuvor 10 CC. der essigsauren Natronlösung (b) zugefügt hat, so lange zu, bis ein Tropfen der Mischung, auf die eben angegebene Art geprüft, eine deutlich blaue Färbung auf dem mit Ferrocyankaliumlösung getränkten Papier hervorbringt, die auch nach 3—4 Minuten, ohne einen weiteren Zusatz der Eisenlösung, wieder erhalten werden kann. Das bis zu diesem Punct verbrauchte Volum der Eisenlösung entspricht dann der in 10 oder 20 CC. der phosphorsauren Natronlösung enthaltenen Phosphorsäure. Diese zweite Methode ist jedenfalls vorzuziehen, da der durch den überschüssigen Zusatz der Eisenlösung bedingte Fehler, der auf 50 CC. dem Harn nahestehender Phosphorsäurelösung 1,5—2 CC. beträgt, schon bei der Titrirung mit inbegriffen ist, und daher bei der eigentlichen Bestimmung verschwindet (Beleg 2). Den Grad der blauen Färbung muss man sich wohl merken, und ebenfalls das oben angeführte Verhalten der Mischung berücksichtigen. Jedenfalls aber muss die benutzte Eisenchloridlösung absolut frei von Eisenchlorür und Salzsäure sein.

b. Lösung von essigsaurem Natron. Durch eine Reihe von Versuchen habe ich gefunden, dass man auf 10—15 CC. der titrirten Eisenlösung, wenn dieselbe nicht zu viel freie Salzsäure enthält, 1 Grm. essigsaures Natron zusetzen muss. Man bereitet sich daher eine Lösung von 20 Grm. krystallisirtem essigsaurem Natron in 200 CC. mässig starker Essigsäure (Acetum concentratum der Officinen); 10 CC. dieser Lösung enthalten dann 1 Grm. essigsaures Natron.

C. *Ausführung.*

a. Bestimmung der Gesammtmenge.

Mit einer Pipette misst man 50 CC. des zu prüfenden Harns ab, bringt denselben in ein Becherglas und vermischt mit 10 CC. der essigsauren Natronlösung. Darauf tränkt man ein Stück Filtrirpapier mit Ferrocyankaliumlösung und breitet dieses auf einem weissem Porzellanteller aus. Jetzt setzt man dem Harn die titrirte Eisenlösung tropfenweise unter Umrühren zu und prüft häufig, am

besten nach jedem halben CC., ob die bekannte Endreaction eintritt und man also schon einen geringen Ueberschuss von Eisenlösung zugesetzt hat. Zu diesem Zweck legt man, wie oben angegeben, ein Stückchen Filtrirpapier doppelt zusammen und drückt dieses mit dem Glasstab, woran ein Tropfen der Mischung hängt, gegen die mit dem Ferrocyankalium getränkte Scheibe; ist überschüssiges Eisen vorhanden, so wird in einigen Secunden eine blaue Färbung auf letzterer eintreten. Der Versuch ist beendigt, sobald diese deutliche Blaufärbung auch nach Verlauf einiger Minuten, ohne dass man eine weitere Menge Eisenlösung der Mischung zugesetzt hat, wieder hervorgerufen werden kann. Bei der vorgeschriebenen Menge freier Essigsäure wird sich dieser Punct ziemlich genau treffen lassen, was bei geringeren Mengen von Essigsäure wegen der leichten Zersetzung des essigsauren Eisenoxyds, sowie der grossen Neigung des phosphorsaurem Eisenoxyds in basischere Verbindungen überzugehen, mit den grössten Schwierigkeiten verbunden, ja oft geradezu unmöglich ist.

Die verbrauchten CC. der Eisenlösung geben uns nun den ganzen Gehalt der 50 CC. Harn an Phosphorsäure an, da jeder CC. 10 Milligrm. Phosphorsäure entspricht. Zur Controle wiederholt man den Versuch noch einmal; stimmen beide überein, so ist die Bestimmung beendigt.

Ist ein Harn aber alkalisch, hat sich mithin ein Theil der Erdphosphate als Sediment ausgeschieden, so muss dieses zuvor wieder durch einen oder zwei Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht werden. Man mischt darauf sorgfältig, setzt auf 50 CC. Harn, die man zur Probe nimmt, je nachdem man viel oder wenig Salzsäure zugefügt hat, 10—20 CC. der essigsauren Natronlösung hinzu und führt den Versuch, wie vorhin, zu Ende.

b. Bestimmung der an Alkalien allein gebundenen Phosphorsäure.

Um in einem Harn die an Alkalien allein gebundene Phosphorsänre bestimmen zu können, ist es zuvor nothwendig, die Erdphosphate zu entfernen. Man misst daher 50 CC. Harn ab, und macht denselben durch Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak schwach alkalisch, wodurch sämmtliche Phosphorsäure, die an Erden gebunden ist, in Verbindung mit diesen ausgeschieden wird. Den entstandenen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia filtrirt man nach einigen Stunden ab, und wäscht ihn mit Wasser, dem man etwas Ammoniak zugesetzt hat, sorgfältig aus. Das Filtrat versetzt man, nachdem es mit Essigsäure wieder neutralisirt ist, mit 10 CC. der essigsauren Natronlösung und führt die Titrirung mit der Eisenlösung jetzt ganz wie vorher aus. Die

hierzu verbrauchten CC. der Eisenlösung geben uns die Menge der an Alkalien gebunden gewesenen Phosphorsäure an; subtrahiren wir diese von dem nach a. erhaltenen Gesammtgehalt, so bekommt man als Differenz die an Erden gebunden gewesene Quantität.

Bestimmung des Säuregrades.

§. 62.

A. *Princip.* Da die saure Reaction eines Harns nicht allein von saurem phosphorsauren Natron bedingt wird, sondern auch noch andere freie Säuren, wie z. B. Milchsäure, mit dazu beitragen können, so muss man sich bei der Bestimmung der Säure damit begnügen, das Sättigungsvermögen derselben mit dem einer anderen bekannten Säure zu vergleichen. Hierzu ist die krystallisirte Oxalsäure gewählt, und haben wir also bei dieser Bestimmung festzustellen, wie viel Oxalsäure die in einer bestimmten Menge Harn vorhandene freie Säure entspricht. Diesen Zweck erreichen wir durch genaues Neutralisiren der bekannten Harnmenge mit einer Alkalilösung, von der jeder CC. einer bestimmten Menge Oxalsäure entspricht; hierzu eignet sich Aetznatronlauge am besten, da dieselbe nicht durch Verdunstung, wie Ammoniak, ihren Wirkungswerth ändert, und zugleich den Neutralitätspunct sehr scharf hervortreten lässt.

B. *Bereitung der Lösungen.*

a. Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt. Dieselbe dient uns zur Titrirung der Aetznatronlauge. Man stellt sie dar durch Auflösung von 1 Grm. reiner, nicht verwitterter, Oxalsäure und Verdünnen bis auf 100 CC. Je 10 CC. dieser Lösung enthalten also dann 100 Milligrm. Oxalsäure.

b. Lacmustinktur. 1 Grm. Lacmus digerirt man längere Zeit mit 150 Grm. Alkohol und filtrirt die erhaltene tiefblaue Lösung.

c. Aetznatronlauge. Dieselbe stellt man sich wie gewöhnlich aus kohlensaurem Natron mit Aetzkalk dar, und bestimmt darauf ihren Wirkungswerth mit der Oxalsäurelösung a. Jeder CC. muss 10 Milligrm. Oxalsäure anzeigen.

Mittelst einer Pipette misst man 10 CC. der Oxalsäurelösung genau ab, lässt dieselbe in ein kleines Becherglas fliessen und färbt sie durch 6—10 Tropfen der Lacmustinktur b. deutlich roth. Das Gläschen stellt man darauf auf eine weisse Unterlage, und tröpfelt nun die verdünnte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit wieder blau geworden ist. Dieser Punct lässt sich mit der grössten Schärfe beobachten, da der Uebergang der rothen Farbe in

die blaue ganz plötzlich erfolgt. Angenommen, man habe hierzu 6 CC. der Natronlauge verbraucht, so entsprechen diese 100 Milligrm. Oxalsäure; wir setzen daher 600 CC. der Natronlauge 400 CC. Wasser zu, und bekommen so 1 Liter Lauge, von der 1 CC. genau 10 Milligrm. Oxalsäure entspricht. Durch eine zweite Titrirung überzeugen wir uns nun von der Richtigkeit der Verdünnung; ist nach dem letzten Tropfen von 10 CC. die blaue Färbung eingetreten, so kann die Natronlange zur Bestimmung der Säure im Harn benutzt werden.

C. *Ausführung.*

Durch die Färbung des Harns selbst ist es unmöglich, bei der Titrirung demselben Lacmustinktur zusetzen zu können, da der Uebergang von Roth in Blau in einer gefärbten Flüssigkeit nicht mit Schärfe beobachtet werden kann. Wir müssen daher beim Harn, um die Sättigung zu bestimmen, unsere Zuflucht zum Lacmuspapier nehmen, und führen also die Operation auf folgende Art aus:

Nachdem man 50 oder 100 CC. Harn abgemessen und in ein Becherglas gebracht hat, setzt man die titrirte Natronlauge tropfenweise zu. Nach Verbrauch von je ½ CC. nimmt man mit einem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, und bringt diesen auf ein Stückchen empfindliches blaues Lacmuspapier. Wird die Stelle, wo der Tropfen liegt, nach einigen Secunden noch roth, so fährt man mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis endlich keine Röthung des Papiers mehr zu bemerken ist. Jetzt bringt man einen Tropfen auf geröthetes Lacmuspapier und beobachtet, ob dieses schon gebläuct wird; ist dies der Fall, so bemerkt man sich das Volum der verbrauchten Natronlauge, und macht den Versuch mit einer neuen Quantität Harn noch einmal, setzt jedoch einige Tropfen weniger zu und wird nun, durch häufiges Prüfen, den Sättigungspunct ganz genau treffen.

Schwefelsäure.

§. 63.

A. *Princip.* Die Methode der Schwefelsäurebestimmung beruht einfach darauf, dass man einer bestimmten Menge Harn so lange eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt zusetzt, als dadurch noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugt wird. So einfach das Verfahren auch an und für sich erscheint, so stellen sich doch bei der Ausführung manche Schwierigkeiten in den Weg, da es nicht leicht gelingt, den Endpunct rasch und genau zu treffen, bei dem alle Schwefelsäure gerade ausgefällt ist. Aus diesem Grunde steht daher diese Methode den früheren an

Brauchbarkeit nach, giebt aber dennoch, wenn man sich zur Ausführung die gehörige Zeit nimmt, befriedigende Resultate. 1 Aeq. Schwefelsäure verlangt 1 Aeq. Chlorbaryum.

B. *Bereitung der Lösungen.*

a. Concentrirte Chlorbaryumlösung. Diese Lösung muss so concentrirt sein, dass 1 CC. derselben genau 10 Milligrm. Schwefelsäure fällt. Man bereitet sie einfach durch Auflösen von 30,5 Grm. gepulvertem, krystallisirtem, lufttrockenem Chlorbaryum und Verdünnen der Lösung bis zum Liter. 1 CC. entspricht dann 10 Milligrm. wasserfreier Schwefelsäure.

b. Verdünnte Chlorbaryumlösung. Diese Lösung richtet man zweckmässig so ein, dass 1 CC. nur ein Milligrm. Schwefelsäure fällt; sie muss also zehnmal verdünnter als die Lösung a sein und wird durch Verdünnen von 100 CC. derselben bis zum Liter erhalten. 1 CC. entspricht dann 0,001 Grm. Schwefelsäure.

Fig 20.

C. *Ausführung.*

In ein möglichst langhalsiges enges Kochgläschen, Fig. 20, bringt man 100 CC. des zu untersuchenden Harns, versetzt ihn mit 20—30 Tropfen Salzsäure und erhitzt zum Kochen; aus der Bürette lässt man darauf 5 bis 8 CC. der Chlorbaryumlösung a zufliessen und wartet bis sich der schwefelsaure Baryt abgesetzt hat. In der Kochhitze wird derselbe ziemlich schnell dicht und setzt sich darauf recht gut ab. Ist die Flüssigkeit im Halse des Kölbchens klar geworden, so setzt man einen weiteren CC. der Chlorbaryumlösung a zu, erhitzt und filtrirt nun durch ein fingerhutgrosses Filterchen 10—12 Tropfen des Harns in ein ganz kleines, etwa 2″ langes enges Röhrchen ab, und prüft dann, ob durch Chlorbaryum noch ein weiterer Niederschlag erzeugt wird oder nicht. Ist letzteres der Fall, so setzt man zu einer neuen Probe einen Tropfen schwefelsaurer Kalilösung und wird dadurch erfahren, ob man schon überschüssige Barytlösung zugesetzt hat oder nicht. Hat man aber in der ersten Probe noch eine Trübung durch Barytlösung bekommen, so giesst man die Flüssigkeit wieder in das Kochgläschen zurück, spült Filter und Röhrchen mit etwas Wasser nach und giebt auch dieses zu dem Harn. Hatte man bis jetzt etwa 8 CC. Chlorbaryumlösung verbraucht, so setzt man nun den 9ten hinzu, filtrirt wieder einige Tropfen ab, und fährt so fort, bis endlich in dem Filtrat keine Trübung durch Chlorbaryum mehr entsteht. Ist dieses z. B.

nach Verbrauch von 13 CC. der Fall, und giebt jetzt schwefelsaures Kali in einer neuen Probe einen Ueberschuss von Baryt zu erkennen, so weiss man also, dass der richtige Punct zwischen 12 und 13 CC. liegen muss, und die 100 CC. Harn also zwischen 120 und 130 Milligrm. Schwefelsäure enthalten.

Um nun den Gehalt noch näher zu bestimmen, misst man aufs Neue 100 CC. Harn ab, versetzt mit 20 Tropfen Salzsäure und darauf sogleich mit 12 CC. der Chlorbaryumlösung a. Nachdem der gebildete schwefelsaure Baryt durch Erhitzen der Flüssigkeit sich abgesetzt hat, vollendet man nun den Versuch mit der Chlorbaryumlösung b, von der jeder CC. nur 1 Milligrm. Schwefelsäure entspricht. Man verfährt dabei ganz so, wie bei der ersten Bestimmung und wird nun, durch Zusatz je eines CC. und Prüfung einiger abfiltrirten Tropfen, den Endpunct ziemlich genau treffen.

So langwierig die Operation zu sein scheint, so lässt sie sich doch in ¼ Stunde recht gut ausführen und giebt sehr befriedigende Resultate.

Bestimmung durch Wägung.

50 CC. filtrirten Harns misst man mit einer Pipette ab, lässt denselben in eine kleine Porcellanschale ausfliessen, erhitzt zum Kochen, setzt nun etwas Salzsäure und darauf Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschuss zu. Der gebildete schwefelsaure Baryt wird sich sehr bald absetzen und die obenstehende Flüssigkeit klar werden. Man bringt den Niederschlag vollständig auf ein kleines Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, wäscht ihn darauf so lange mit heissem destillirtem Wasser aus, bis die ablaufenden Tropfen, mit Schwefelsäure geprüft, durchaus keine Trübung mehr geben, und trocknet, sobald das Auswaschen beendigt ist. Der erhaltene schwefelsaure Baryt muss nun noch geglüht werden; man trennt ihn daher vom Filter und bringt ihn in einen kleinen gewogenen Platintiegel. Nachdem man darauf das Filter auf dem Deckel desselben verbrannt hat, deckt man letzteren auf den Tiegel, doch so, dass die Asche nicht zu dem Niederschlag kommt, und glüht eine kurze Zeit stark. Da sich aber immer mit dem schwefelsauren Baryt organische Stoffe aus dem Harn niederschlagen, so wird durch diese beim Glühen etwas Schwefelbaryum gebildet; man muss daher, nachdem der Tiegel wieder erkaltet ist, seinen Inhalt mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchten und noch einmal glühen, bis die überschüssige Schwefelsäure wieder verdampft ist. Jetzt lässt man den Tiegel in einem Glase über Schwefelsäure erkalten und wägt ihn alsdann. Zieht man von dem Totalgewicht das des Tiegels und der Filterasche ab, so erhält man als Differenz

die Menge des gefällten schwefelsauren Baryts, aus dem sich leicht die Schwefelsäure berechnen lässt, da 116,59 schwefelsaurer Baryt 40 Schwefelsäure entsprechen.

Zuckerbestimmung.

§. 64.

A. *Princip.* Die Bestimmungsmethode des Harnzuckers beruht auf der in §. 20 C. 8. besprochenen Eigenschaft desselben, aus alkalischen Kupfervitriollösungen das Kupfer als rothes Oxydul zu fällen. Wendet man dazu eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt an, von der ein bestimmtes Volum genau durch eine gewisse Menge Harnzucker reducirt wird, so kann man in Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt, leicht zur genauen Bestimmung des darin enthaltenen Zuckers kommen, wenn man das Volum bestimmt, das gerade hinreichend ist, eine abgemessene Menge der titrirten Kupferlösung vollständig zu zersetzen. 1 Aeq. Krümelzucker (180) fällt das Kupfer aus 10 Aeq. Kupfervitriol (1247,5).

B. *Bereitung der Kupferlösung.*

40 Grm. reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in etwa 160 Grm. Wasser gelöst; anderseits wird eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsaurem Kali in wenig Wasser mit 600 bis 700 Grm. kaustischer Natron- oder auch Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht versetzt, und zu dieser basischen Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung gegossen. Die gemischten klaren Flüssigkeiten verdünnt man darauf auf 1154,4 CC. bei 15° C. 10 CC. dieser Kupferlösung werden genau durch 0,050 Grm. Harnzucker reducirt.

C. *Ausführung.*

Um mittelst dieser Methode günstige Resultate zu erhalten, ist es ein nothwendiges Erforderniss, den auf Zucker zu prüfenden Harn sowohl als auch die Kupferlösung stark zu verdünnen. Von der Kupferlösung versetzt man daher zweckmässig 10 CC. mit 40 CC. destillirtem Wasser und verdünnt 10 oder 20 CC. Harn vor der Prüfung auf sein zehn- oder zwanzigfaches Volum, so dass er höchstens $\frac{3}{4}$ bis 1 p. C. Zucker enthält. (5 CC. Harn verdünnt man zweckmässig auf 100 CC.)

Nachdem man darauf die abgemessenen und verdünnten 10 CC. der titrirten Kupferlösung über der Lampe bis fast zum Sieden erhitzt hat, setzt man aus der Bürette den ebenfalls verdünnten Harn, zuletzt tropfenweise, bis zur vollständigen Reduction, und bis die Flüssigkeit also farblos geworden ist, zu. Hierbei ist jedoch mancherlei zu beobachten. Sobald nämlich die ersten Tropfen der Zuckerflüssigkeit in die heisse Kupferlösung kommen, beginnt die Ausscheidung von Oxydul. Das Gemisch erscheint durch das

in der blauen Lösung suspendirte rothe Kupferoxydul grünlich rothbraun; je mehr Zuckerlösung man jedoch zusetzt, je reichlicher und röther wird der Niederschlag, und erst nachdem derselbe eine hochrothe Färbung angenommen hat, und die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, kann man den Versuch als beendigt ansehen.

Das genaue Treffen dieses Punctes verlangt ein geübtes Auge. Am sichersten geht man, wenn man, sobald der Niederschlag hochroth zu werden beginnt, die Schale vom Feuer nimmt und das Kupferoxydul sich absetzen lässt, was ziemlich schnell erfolgt; hält man nun die Schale ein wenig schief, so dass die Flüssigkeit das weisse Porzellan zum Grunde hat, so kann man noch leicht die geringste bläuliche Färbung entdecken. Lässt dieses in Zweifel, so filtrirt man vorsichtig etwas von der klar gewordenen Flüssigkeit in ein kleines Proberöhrchen, setzt einen weiteren Tropfen der Zuckerlösung zu und erhitzt. Bei den geringsten Spuren noch nicht zersetzter Kupferlösung entsteht eine gelbrothe, zuerst wolkig erscheinende Trübung, deren Entstehen man, selbst wenn man etwas Kupferoxydul mit hineingegossen hätte, noch genau erkennen kann. Die Probe giesst man darauf mit Vorsicht wieder in die Schale und fügt noch Zuckerlösung tropfenweise zu; je verdünnter diese ist, um so sicherer lässt sich der richtige Punct treffen, bis zu dem das verbrauchte Volum des verdünnten Harns genau 50 Milligrm. Harnzucker enthält.

Nach Beendigung des Versuchs ist es nun nöthig, sich zu überzeugen, ob der Punct der genauen Reduction auch gerade getroffen ist, ob man also genug und nicht zu viel Zuckerlösung zugesetzt hat. Ersteres ersieht man leicht, wenn man ein Theilchen der Flüssigkeit in zwei Gläschen filtrirt, mit Salzsäure ansäuert und theils mit Schwefelwasserstoff, theils mit Ferrocyankalium prüft. Keines der beiden Reagentien darf die Flüssigkeit verändern, ersteres daher nicht schwarz, letzteres nicht rothbraun färben oder gar fällen. Verhalten sich beide indifferent, so kann man überzeugt sein, dass alles Kupfer reducirt und gefällt ist, und man also hinreichend Zuckerlösung zugesetzt hat. Hierbei ist jedoch wohl zu beachten, dass das Kupferoxydul sich sehr schnell wieder oxydirt und auflöst, daher zur Prüfung die Füssigkeit, sogleich nach Beendigung des Versuchs, kochend abfiltrirt werden muss, denn nach dem Erkalten wird sie immer eine bläuliche Farbe von wieder gelöstem Kupferoxyd angenommen haben.

Hat sich durch die angeführten Reagentien kein unzersetztes Kupferoxyd mehr gefunden, so kann man dennoch einen Fehler begangen haben, indem man von dem Harn zuviel zusetzte, wo-

durch natürlich der Gehalt an Zucker kleiner ausfallen würde, als er wirklich ist. Um dieses zu erkennen, dient uns das beim Krümelzucker angegebene Verhalten desselben, durch Kochen mit ätzenden Alkalien in eine braune Materie verwandelt zu werden. Hat daher das Filtrat eine gelbliche oder gar braune Farbe, hat mithin das Aetznatron der Kupferlösung zersetzend auf einen Ueberschuss von Zucker eingewirkt, so ist jedenfalls zuviel Harn hinzugekommen und das Resultat falsch. In diesem Falle bleibt nichts weiter übrig, als den Versuch noch einmal vorsichtiger zu machen, was überhaupt als Controle immer anzurathen ist.

Das Volum des verbrauchten Harns enthält also, wie gesagt, 0,05 Grm. Zucker. Da nun der Zuckergehalt der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist dem verbrauchten Volum, so hat man, um den Procentgehalt des Harns an Zucker zu erfahren, 5 zu dividiren durch die verbrauchte Menge des Harns in Cubik-Centimeter, wenn derselbe nicht verdünnt war; war er aber z. B. auf das zwanzigfache Volum verdünnt, so hat man $20 \times 5 = 100$ durch die verbrauchten CC. zu dividiren.

Die normalen Harnbestandtheile hindern die Genauigkeit der Methode nicht, wie ich durch viele Versuche gefunden habe. (*Archiv d. Pharm. d. 72, pag. 274.*) Die Harnsäure ist freilich im Stande, geringe Menge von Kupferoxyd zu reduciren, allein ihre Menge ist in 1—3 CC. diabetischen Harns, womit man in allen Fällen ausreichen wird, zu unbedeutend um das Resultat merklich trüben zu können. — Ist aber Albumin zugegen, so muss dieses entfernt werden; man erhitzt den Harn unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure zum Kochen, filtrirt das entstandene Coagulum ab, wäscht es sorgfältig aus und benutzt das erhaltene, nöthigenfalls verdünnte Filtrat zur Zuckerbestimmung.

2. Methode durch Gährung.

A. *Princip.* Es ist aus §. 20. C. 9 bekannt, dass Harnzucker mit Hefe zusammengebracht, in die weinige Gährung übergeht. 1 Aeq. Harnzucker zerfällt dabei gerade auf in 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure; bestimmen wir also die, bei der Gährung einer bestimmten Menge zuckerhaltigen Harns, gebildete Kohlensäure, so lässt sich daraus die vorhandene Quantität Zucker berechnen. 100 Th. Kohlensäure entsprechen 204,54 Th. Zucker.

B. *Ausführung.*

Zur Ausführung bedient man sich des in Fig. 21 abgebildeten Apparates. In das Kölbchen *A* bringt man 20—30 CC. Harn, setzt demselben etwas gut ausgewaschene sogenannte trockne Hefe und eine geringe Menge Weinsteinsäure hinzu, und verbindet es

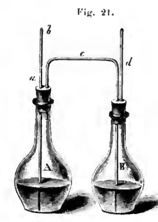


Fig. 21.

durch die gebogene Röhre *c* mit dem Gläschen *B*, das zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Die Röhre *a* des Kölbchens *A* wird oben durch ein Wachskügelchen *b* verschlossen und der Apparat nun genau gewogen. Darauf setzt man ihn einer Temperatur von etwa 15—25° aus, und alsobald wird die Gährung und somit die Kohlensäureentwickelung beginnen. Durch die Röhre *c* gehen die Gasblasen durch die Schwefelsäure des Kölbchen *B*, und entweichen darauf, vollkommen getrocknet, durch die Röhre *d*, die man zweckmässig noch mit einem kleinen *U* förmigen Chlorcalciumrohr verbindet, um den Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit zu der in *B* befindlichen concentrirten Schwefelsäure zu verhindern.

In den meisten Fällen ist die Gährung in 2 bis 3 Tagen beendigt, die Kohlensäureentwickelung hört alsdann auf, und sämmtlicher Zucker ist zersetzt. Nachdem man darauf das Kölbchen *A* gelinde erwärmt hat, um die noch zurückgehaltene Kohlensäure zu entfernen, saugt man bei *a* mittelst eines durchbohrten Korkes etwas Luft durch den Apparat, bis dieselbe nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, und wägt ihn nun wieder. Der Gewichtsverlust giebt uns direct die Menge der bei der Zersetzung gebildeten Kohlensäure an, aus der man nun leicht die entsprechende Zuckermenge berechnen kann, da 48,89 Th. Kohlensäure genau 100 Th. Harnzucker entsprechen. Diese Methode ist gut ausführbar, obgleich sie immer ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, aber sie ist auch mit einigen Fehlerquellen behaftet, da erstens nach *Jacquemert* auch normaler Harn mit Hefe behandelt etwas Kohlensäure entwickelt, und zweitens jeder Harn selbst, sowie auch die Hefe, etwas freie Kohlensäure enthält. Letzteren Fehler kann man dadurch umgehen, dass man dem Harn eine gewogene Menge Hefe zusetzt und durch einen besonderen Versuch ermittelt, wie viel Kohlensäure diese Hefe unter den obwaltenden Verhältnissen an und für sich ausgiebt. Diese Menge Kohlensäure wird dann in Abzug gebracht.

Enthält der Harn Albumin, so muss dieses durch Kochen zur Coagulation gebracht werden, weil sonst leicht Fäulniss eintreten kann, die bekanntlich mit Gasentwickelung verbunden ist. Durch den Zusatz von Weinsteinsäure soll anderen Zersetzungen eben-

falls nach *Lehmann* vorgebeugt werden, sowie dieselbe überhaupt die weinige Gährung befördert.

Endlich schlägt *Lehmann* noch vor, den Zucker im Harn nicht direct nach der beschriebenen Methode zu bestimmen, sondern ihn zuvor aus der alkoholischen Lösung, durch Aetzkali, als Zuckerkali zu fällen, und dieses zur Gährung zu verwenden.

Nach Versuchen, die *Listing* und *Wicke* anstellten, scheint die Titrirmethode mit Kupferlösung beim Harn immer ein etwas zu hohes Resultat im Vergleich mit der Gährungs- und optischen Methode zu geben. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass im diabetischen Harn noch andere organische Stoffe vorkommen, die Spuren vom Kupferoxyd zu reduciren im Stande sind. — Wo es sich also um absolute Resultate handelt, wäre beim Harn wohl der Gährungsversuch vorzuziehen, wenn man etwa nicht im Besitz eines guten Polarisationsapparates ist um die schnell ausführbare optische Probe anstellen zu können. Allein diese Apparate sind immer noch sehr theuer und möchten daher vorerst immer noch eine sehr beschränkte Anwendung finden, daher ich die genaue Beschreibung derselben hier übergehe.

Jodbestimmung.

§. 65.

Da es in manchen Fällen von Interesse sein kann, die nach dem Gebrauch irgend eines Jodpräparats in den Harn übergegangene Jodmenge zu bestimmen, so lasse ich die von *Kersting* zu diesem Zweck beschriebene Methode durch Titrirung hier folgen. (*Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 87, S. 21.*)

A. *Princip.*

Die Methode der Jodbestimmung beruht einfach darauf, dass aus einer, selbst ziemlich verdünnten, Lösung eines Jodmetalls durch Destillation mit Schwefelsäure alles Jod abgeschieden wird, so dass sich im Rückstande, wenn man die Destillation hinlänglich lange fortsetzt, keine Spur Jod mehr entdecken lässt. In dem erhaltenen Destillat wird das Jod nun durch eine titrirte Lösung von Palladiumchlorür bestimmt. Vermischt man nämlich eine Jodmetallösung mit einem Ueberschuss von Palladiumchlorürlösung und etwas Salzsäure bei 60—100°, so scheidet sich beim Schütteln nach wenigen Secunden das gebildete Jodpalladium in schwarzen käsigen Flocken ab, und die überstehende Flüssigkeit erscheint völlig klar und farblos. Ist dagegen die Jodlösung im Ueberschuss vorhanden, so erfolgt die Abscheidung viel langsamer, und das Jodpalladium setzt sich zum Theil als schwarzer Ueberzug fest an die Glaswandung. Aus diesen Gründen setzen wir daher bei der

Jodbestimmung die Palladiumlösung nicht zur Jodflüssigkeit, sondern wir messen von ersterer ein bestimmtes Volum ab und erforschen nun die Anzahl der CC. der auf Jod zu prüfenden Flüssigkeit, die gerade hinreichend sind, um den bekannten Gehalt der genommenen Palladiumlösung zu fällen. Da die Mischung beim Erwärmen und Schütteln fast absolut klar wird, und da sich zweitens $^1/_{30}$—$^1/_{300}$ Milligrm. Jod mittelst Palladium, und umgekehrt $^1/_{100000}$ Palladium mittelst Jod noch deutlich durch eine entstehende braune Färbung entdecken lässt, so fallen die Bestimmungen, eignen Versuchen nach, die ich mit reiner Jodkalium- und Palladiumchlorürlösung, beide von bekanntem Gehalt, anstellte, sehr genau aus.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt.

Die Jodkaliumlösung muss genau $^1/_{1000}$ Jod enthalten, und ist daher leicht durch Abwägen von 1,308 Grm. reinem geglühten, von jodsaurem Kali freien Jodkalium, Auflösen und Verdünnen bis zu einem Liter zu erhalten. 1 CC. dieser Lösung enthält dann 1 Milligrm. Jod, da 1,308 Grm. Jodkalium genau 1 Grm. Jod entsprechen. $(126{,}88 : 165{,}99 = 1 : x = 1{,}308.)$

Diese Jodlösung dient uns zur Titrirung der Palladiumchlorürlösung.

2. Saure Palladiumchlorürlösung.

a. Auflösung des Palladiums.

Die Palladiumlösung bereitet man aus dem Metall. Man wägt z. B. 1 Grm. ab, löst heiss in Königswasser, verdampft bei 100° zur Trockne, setzt dann 50 Theile concentrirte Salzsäure zu, und verdünnt auf 2000 CC. mit Wasser. Da jedoch das käufliche Palladium wohl selten rein ist, so muss der wahre Gehalt dieser Lösung ermittelt werden, wozu uns die Jodkaliumlösung 1, von $^1/_{1000}$ Jodgehalt, dient.

b. Titrirung der Palladiumlösung.

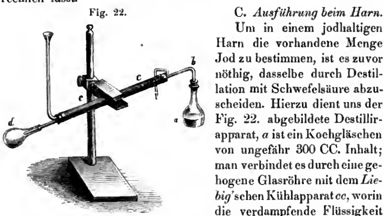
In ein kleines Kochglas von etwa 100—200 CC. Inhalt bringt man 10 CC. der zu prüfenden Palladiumlösung, verkorkt das Gläschen und erwärmt es im Wasserbade auf 60—100°. Aus einer Pipette oder Bürette giesst man nun die Jodlösung 1 nach und nach zu, schüttelt stark und erwärmt einige Secunden. Von der in wenigen Augenblicken klar gewordenen Flüssigkeit giesst man eine geringe Menge in zwei kleine enge Proberöhrchen, so dass beide etwa 1—2 Zoll hoch gefüllt sind. Zu der einen Probe setzt man darauf noch einige Tropfen der Jodlösung und vergleicht nun mit der anderen, ob noch eine Bräunung eintritt oder nicht. Ist ersteres der Fall, so spült man die Proben wieder zur Hauptflüs-

sigkeit, setzt fernere Jodlösung zu, schüttelt, erwärmt, prüft wieder auf die angegebene Art, und fährt so fort, bis eine neue Menge Jod keine Färbung mehr erzeugt. Ist dieser Punct erreicht, so filtrirt man etwas Flüssigkeit ab, und wenn diese weder durch Palladium noch durch Jodlösung merklich gebräunt wird, so kann sie kaum $^1/_{1000000}$ Ueberschuss an einem dieser Stoffe enthalten. — So schwierig und langwierig auch das Verfahren zu sein scheint, so lässt sich dasselbe doch in höchstens 10 Minuten bequem und sehr genau ausführen. Aus der Anzahl der verbrauchten CC. der Jodlösung berechnet man darauf den Gehalt der Palladiumchlorürlösung an Palladium.

1 CC. der Jodlösung enthält 1 Milligrm. Jod, und dieses entspricht 0,42 Milligrm. Palladium (126,88 : 53,24 = 1 : x = 0,42.).

Haben wir daher z. B. 11,9 CC. Jodlösung zur Fällung von 10 CC. Palladiumchlorürlösung verbraucht, so entsprechen diese, da sie genau 11,9 Milligrm. Jod enthalten, 11,9 × 0,42 Milligrm. Palladium. 10 CC. der Palladiumlösung enthalten also 4,998 Milligm. Palladium, und erfordern von einer Jodlösung von unbekanntem Gehalt genau ein Volum, in dem 11,9 Milligrm. Jod enthalten sind, woraus sich dann der Jodgehalt der ganzen Flüssigkeit leicht berechnen lässt.

Fig. 22.



C. *Ausführung beim Harn.* Um in einem jodhaltigen Harn die vorhandene Menge Jod zu bestimmen, ist es zuvor nöthig, dasselbe durch Destillation mit Schwefelsäure abzuscheiden. Hierzu dient uns der Fig. 22. abgebildete Destillirapparat, *a* ist ein Kochgläschen von ungefähr 300 CC. Inhalt; man verbindet es durch eine gebogene Glasröhre mit dem *Liebig*'schen Kühlapparat *cc*, worin die verdampfende Flüssigkeit wieder verdichtet, und darauf in dem als Vorlage dienenden Gläschen *d* aufgefangen wird. Ist der Jodgehalt des Harns irgend erheblich, so misst man 50 bis 100 CC. mit einer Pipette ab, bringt in das Kölbchen *a,* stellt dasselbe in kaltes Wasser, und mischt nun vorsichtig unter Vermeidung zu starker Erhitzung, 20 CC. concentrirte chemisch reine, namentlich jodfreie Schwefelsäure tropfenweise hinzu. Darauf befestigt man das Destillationsgefäss an den Kühlapparat, und destillirt nun die Flüssigkeit so weit ab, bis sich im

Halse weisse Dämpfe von Schwefelsäure zeigen. Ist der Harn jedoch sehr arm an Jod, so übersättigt man eine abgemessene Menge, etwa 200 bis 250 CC., mit Kalilauge, und destillirt bis auf einen Rest von 20—40 CC. ab; dieses Destillat enthält kein Jod. Zu dem abgekühlten Rückstande in dem Gläschen giesst man darauf, mit der oben angegebenen Vorsicht, 20 CC. concentrirte Schwefelsäure, und führt die Destillation wie vorhin zu Ende, bis die Schwefelsäure also zu verdampfen anfängt.

Das so in beiden Fällen erhaltene Destillat enthält Jodwasserstoff, alle flüchtigen Säuren des Harns, Kohlensäure, schwefelige Säure und Schwefelsäure. Bevor dasselbe zur Jodbestimmung benutzt werden kann, muss die schwefelige Säure zuvor oxydirt und entfernt werden. Es gelingt dies leicht auf folgende Art: das erhaltene Destillat versetzt man mit 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister (1 Th. Stärke, $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure und 24 Th. Wasser), tröpfelt darauf so lange eine gesättigte Chlorkalklösung hinzu, bis die Flüssigkeit eben blau zu werden beginnt, und vertreibt die blaue Färbung wieder durch 1—2 Tropfen schwaches schwefeligsaures Wasser. Jetzt ist das Destillat zur Jodbestimmung fertig, nachdem man darauf das Gesammtvolum bestimmt hat, welches also der genommenen Harnmenge entspricht, giesst man es in eine Mohr'sche Pipette, misst genau 10 CC. der titrirten Palladiumlösung ab, bringt diese in ein Gläschen, erwärmt im Wasserbade, setzt darauf das jodhaltige Harndestillat zu, und führt die Annalyse ganz wie vorhin nach B. 2. b. zu Ende.

Haben wir z. B. von 100 CC. Harn 96 CC. Destillat erhalten, und davon zur vollständigen Fällung der 10 CC. Palladiumlösung von 4,998 Milligrm. Gehalt, 12 CC. verbraucht, so enthalten diese 11,9 Milligrm. Jod (53,24 : 126,88 = 4,998 : x) s. B. 2. b.).

In 96 CC. Destillat, entsprechend 100 CC. Harn, sind also 8 × 11,9 Milligrm. = 95,2 Milligrm. Jod (0,0952.)

Eisenbestimmung.

§. 66.

A. *Princip.* Setzt man zu einer Eisenoxydullösung, welche überschüssige Salzsäure enthält, eine Lösung von übermangansaurem Kali, so wird das Eisenoxydul oxydirt und dagegen die Uebermangansäure zu Manganchlorür reducirt. 1 Aeq. übermangansaures Kali ($KaO, Mn_2 O_7$) giebt also 5 Aeq. Sauerstoff ab und führt dadurch 10 Aeq. Eisenoxydul in Oxyd über. Ist nun der Wirkungswerth der übermangansauren Kalilösung bekannt, so kann man damit eine unbekannte Menge Eisen, die natürlich als Oxydul in Auflösung sein muss, leicht bestimmen, indem man das Vo-

lumen ermittelt, welches gerade hinreichend ist, die Oxydation zu vollenden. Der Endpunct des Versuchs giebt sich durch eine hellrothe Färbung der ganzen Flüssigkeit, herrührend von dem letzten überschüssigen Tropfen der übermangansauren Kalilösnng, sehr deutlich und schön zu erkennen.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Lösung von übermangansaurem Kali.

Zu einem feinen Gemenge von 8 Theilen Braunstein und 7 Theilen chlorsaurem Kali setzt man eine ganz concentrirte Lösung von 10 Theilen Kalihydrat, verdampft zur Trockne, bringt die Masse in einen hessischen Tiegel und erhitzt gelinde zum schwachen Rothglühen, bis alles chlorsaure Kali zersetzt ist. Die erhaltene grüne Masse kocht man zerrieben mit Wasser, bis die grüne Farbe des mangansauren Kalis unter Abscheidung von Mangansuperoxyd in die violette des übermangansauren Kalis übergegangen ist. Den Niederschlag trennt man durch Decantation und hebt die klare Lösung, die nöthigenfalls noch durch Asbest filtrirt ist, in wohlverschlossenen Gläsern auf.

Den Wirkungswerth der übermangansauren Kalilösung muss man vor jeder Versuchsreihe neu bestimmen, da sie auch bei der sorgfältigsten Aufbewahrung ihren Gehalt allmählich ändert. Diese Titrirung führen wir am einfachsten mit einer Lösung von Ferrocyankalium aus, wovon auch 10 Aeq. durch 1 Aeq. Uebermangansäure in 5 Aeq. Ferridcyankalium verwandelt werden. 1 Aeq. Ferrocyankalium (211,2) entspricht also 1 Aeq. Fe. (28.).

2. Lösung von Ferrocyankalium.

7,543 Grm. vollkommen reines, trockenes, krystallisirtes Ferrocyankalium, entsprechend 1 Grm. Eisen, löst man in Wasser und verdünnt die Lösung bis zum Liter. 10 CC. dieser Lösung entsprechen dann genau 0,010 Grm. Eisen. Die Lösung bewahrt man in einer wohlverschlossenen Flasche auf.

Titrirung der übermangansauren Kalilösung.

Mit einer Pipette misst man 10 CC. der Ferrocyankaliumlösung (entsprechend 10 Milligrm. Eisen) ab, verdünnt mit etwa 50 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an, stellt das Glas auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die verdünnte Lösung des übermangansauren Kalis so lange zu, bis die eintretende rothgelbe Färbung der Flüssigkeit die vollendete Ueberführung zu erkennen giebt. Gesetzt, man habe bis zu diesem Puncte 20 CC. übermangansaurer Kalilösung verbraucht, so entspricht mithin 1 CC. derselben $\frac{0,010}{20} = 0,5$ Milligrm. Eisen. Ein zweiter Versuch muss die Richtigkeit bestätigen. — Zu demselben Zweck kann auch eine

Oxalsäurelösung dienen, die im Liter 1,125 Grm. krystallisirte Oxalsäure, entsprechend 1 Grm. Eisen, enthält. Zur Prüfung misst man 10 CC. dieser Lösung, entsprechend 0,010 Grm. Eisen, ab, erhitzt fast zum Kochen, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und titrirt mit der übermangansauren Kalilösung bis zur eintretenden Röthung. Das bis zu diesem Punct verbrauchte Volum entspricht dann 0,010 Grm. Eisen. — Ich ziehe letztere Methode vor. —

C. *Ausführung.*

Um im Harn das Eisen nach dieser Methode bestimmen zu können, ist es nothwendig, denselben zu verdampfen und die organischen Stoffe zu verbrennen. 100 CC. Harn verdunstet man daher in einer Platinschale zur Trockne, erhitzt bis vollständige Verkohlung eingetreten ist und glüht darauf unter Zusatz von reinem salpetersaurem Ammon, bis alle Kohle verbrannt und der Rückstand vollkommen weiss geworden ist. Nach dem Erkalten löst man die Salzmasse in Salzsäure, erhitzt, setzt Wasser zu und bringt die Lösung sorgfältig in einen Kolben von 100—150 CC. Inhalt. Bevor nun die Titrirung vorgenommen werden kann, muss das als Oxyd vorhandene Eisen reducirt werden; man setzt daher der salzsauren Auflösung etwas schwefeligsaures Natron hinzu und kocht so lange, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und zuletzt keine Spur schwefeliger Säure mehr zu entdecken ist. Hat man nun den Wirkungswerth der übermangansauren Kalilösung mit der Oxalsäure- oder Ferrocyankaliumlösung festgestellt, so verdünnt man die Eisenlösung auf circa 60 CC.; lässt vollkommen erkalten, stellt das Glas auf ein Stück weisses Papier und tröpfelt unter stetem Umschwenken darauf die übermangansaure Kalilösung so lange zu, bis die Flüssigkeit eine schwach rosarothe Farbe angenommen hat. Gesetzt, unsere übermangansaure Kalilösung entspräche in 1 CC. 0,0005 Grm. Eisen und man habe bis zum Eintritt der Endreaction 3 CC. verbraucht, so enthielten mithin die 100 CC. Harn $3 \times 0{,}5$ Milligrm. Eisen $= 0{,}0015$ Grm. Die gefundene Eisenmenge giebt multiplicirt mit 1,43 die entsprechende Menge Oxyd; mit 1,286 die entsprechende Menge Oxydul.

Die Methode ist gut, sie giebt genaue Resultate. Zu bemerken ist noch, dass die durch den letzten Tropfen hervorgerufene rothe Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet, wodurch man sich also nicht irre machen lassen darf.

Harnsäure.

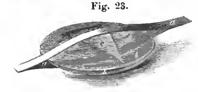
§. 67.

A. *Durch Fällung mit Salzsäure.*

200 CC. Harn bringt man in ein kleines Becherglas, setzt 5 CC. reine Salzsäure (spec. Gew. 1,11) zu, rührt mit einem Glasstabe wohl durcheinander und lässt das Glas mit einer Glasplatte bedeckt 24 — 36 Stunden, am besten im Keller bei möglichst niedriger Temperatur ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird man die Harnsäure in mehr oder weniger gefärbten Krystallen ausgeschieden finden, die jetzt auf ein gewogenes Filter gebracht und getrocknet werden müssen.

Da das Papier aber eine sehr hygroscopische Substanz ist, so lässt sich das Gewicht eines getrockneten Filters nicht direct bestimmen. Wir bedienen uns daher in diesem Falle, wie in allen anderen, wo Körper auf gewogenen Filtern gesammelt und bestimmt werden sollen, einer einfachen, all' und jeden Anforderungen entsprechenden Vorrichtung. Man wählt zwei Uhrgläser aus, die am Rande abgeschliffen, ganz genau aufeinander passen, Fig.23 *bb*; dieselben werden durch eine Messingklammer *aa* zusammengehalten, so dass das dazwischen liegende Filter *c* in einem hermetischen Verschluss ist. Beim Trocknen legt man die beiden Uhrgläser in einander und bringt sie mit dem darauf liegenden Filter und der Klammer in den Trockenapparat Fig. 7. Nachdem man darauf den letzteren längere Zeit auf eine Temperatur von 100° erhalten, legt man die Uhrgläser auf einander, schiebt die Klammer darüber und wägt nach dem Erkalten, was man wieder über Schwefelsäure Fig. 8. erfolgen lässt.

Fig. 23.



Auf einem so getrockneten Filter wird nun die ausgeschiedene Harnsäure gesammelt, und zwar in der Weise, dass man zuerst die auf der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Krystalle auf das Filter spült, den übrigen, in den meisten Fällen klaren, Harn abgiesst oder noch sicherer mit einem Heber abzieht und darauf die an den Wänden und am Boden des Glases hängende Harnsäure mit einer Feder, der man einen kleinen Theil ihrer Fahne gelassen hat oder besser noch mit einem Glasstab, den man an einem Ende mit einem Stückchen Kautschukrohr überzogen hat, losmacht und auf das Filter bringt. Auf letzterem wird sie mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufenden Tropfen durch Silberlösung nicht mehr getrübt wer-

den. Ist dieser Punkt erreicht, so nimmt man das Filter aus dem Trichter, legt es auf eines der Uhrgläser und trocknet längere Zeit bei 100° im Luftbade. (Da die krystallinische Harnsäure sich ausserordentlich leicht absetzt, so ist das Auswaschen durch Decantation, wobei man die Flüssigkeit immer mit einem Heber abnimmt, dem lästigen Filtriren bei weitem vorzuziehen.) Das Wägen der Harnsäure geschieht dann gerade wieder wie vorher Fig. 23. Das, was der Apparat an Gewicht zugenommen hat, ist die in 200 CC. Harn enthalten gewesene Harnsäure. Ist der Harn sehr verdünnt oder sehr arm an Harnsäure, so ist es rathsam 200 CC. desselben vor dem Versetzen mit Salzsäure durch Abdampfen bis auf etwa 50 CC. zu concentriren. — Der nach dieser Methode erhaltenen Harnsäure hängt immer etwas Farbstoff an, was jedoch so gering ist, dass die Genauigkeit dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Diese an und für sich einfache Methode ist mit einem constanten Fehler behaftet, da immer eine mit der Temperatur und dem Säuregehalt der Flüssigkeit wechselnde Menge Harnsäure in Lösung bleibt. Der Fehler kann 9—10% und selbst noch mehr betragen. Es ist daher bei dieser Methode nothwendig, immer dieselbe Säuremenge (200 CC. Harn 5 CC. Salzsäure Spec. Gw 1,11) anzuwenden, und die Mischung bei möglichst niedriger Temperatur im Keller (10—16° C.) stehen zu lassen. Sehr befriedigend werden endlich die Resultate, wenn man das Filtrat und das nöthige Waschwasser misst, nach der Löslichkeit der Harnsäure die darin gelöst gebliebene Menge berechnet und diese Quantität der direct gefundenen hinzuaddirt. Nach vielen Versuchen, die ich anstellte, wird man sich der Wahrheit sehr nähern, wenn man für je 26 CC. Filtrat, bei einer Temperatur von 10—16° C. und bei dem oben angegebenen Säuregehalt, 1 Milligrm. Harnsäure in Rechnung bringt, ein Verfahren, welches ja auch in der unorganischen Analyse, beim Kaliumplatinchlorid, schwefelsaurem Strontian etc. mit Erfolg gebräuchlich ist. *(Analytische Belege.)*

B. *Bestimmung der Harnsäure in dem durch Alkohol erschöpften Harnrückstand.*

Zu dieser Methode bedarf man nur einer geringen Harnmenge von etwa 15—20 CC. Mit einer Pipette misst man daher 20 CC. Harn ab, bringt ihn in eine kleine Porcellanschale und verdampft auf dem Wasserbade Fig. 6. bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Dieser Rückstand wird mit kleinen Portionen starken Weingeists von 0,83 so lange extrahirt, als der Alkohol noch etwas aufnimmt. Man führt dies in der Art aus, dass man den Rückstand mit Alkohol gut durchrührt, die nicht aufgelösten Stoffe sich absetzen lässt, und den mehr oder weniger trüben Weingeist durch

ein, nach A. getrocknetes und gewogenes Filter giesst (den Rand der Schale bestreicht man hierbei mit etwas Talg, um das Herabfallen der Tropfen zu verhüten). Den in der Schale zurückgebliebenen Rückstand behandelt man noch einige Mal ebenso mit Weingeist, und übergiesst ihn darauf mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 6 Th. Wasser). Hierdurch wird sich Alles ausser der Harnsäure und einer geringen Menge Schleim lösen; man bringt jetzt den Rückstand auf dasselbe Filter, wäscht zuerst mit der verdünnten Salzsäure und darauf mit Wasser aus, trocknet und wägt ganz so, wie in A. angegeben ist. Nach Abzug des ersten Gewichts der Vorrichtung Fig. 23. von dem letzt erhaltenen, bekommt man die Menge der Harnsäure von 20 CC. Harn, die dann leicht auf die ganze Quantität zu berechnen ist. — An Bequemlichkeit steht diese Methode der ersteren weit nach.

Will man die erhaltene Harnsäure von der geringen Menge Schleim trennen, was jedoch in den meisten Fällen unnöthig ist, so erwärmt man das Gemisch mit verdünnter Natronlauge, worin der Schleim unlöslich ist, und fällt die Harnsäure aus der erhaltenen filtrirten Lösung durch Essigsäure oder verdünnte Salzsäure. Die Bestimmung wird dann nach A. ausgeführt.

C. *Modification, bedingt durch die Gegenwart von Albumin.*

Enthält ein Harn, in dem man die Harnsäure bestimmen will, Albumin, so lassen sich die beiden beschriebenen Methoden nicht in der gewöhnlichen Art ausführen, da nach der ersten ein Theil des Albumins durch die Salzsäure mit gefällt, und bei der zweiten ja das, durch die Erhitzung coagulirte Eiweiss, als ein in Alkohol unlöslicher Rückstand, neben der Harnsäure zurückbleiben würde. Man verwendet daher zur Bestimmung der Harnsäure das Filtrat vom Eiweisscoagulum, welches einem bekannten Volum Harn entspricht und verfährt mit diesem nach A. oder B.

Bei dem Verfahren A. ist jedoch zu bemerken, dass bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit durch das hinzugekommene Waschwasser, die Fällung durch Salzsäure nur unvollständig erfolgt, wenn man nicht vorher durch Verdampfen die Flüssigkeit wieder auf das, der genommenen Harnmenge entsprechende, Volum gebracht hat.

Das Verfahren nach B. erleidet weiter keine Veränderungen, nur ist zu beachten, dass sich, sobald man das Albumin durch Coagulation nicht vollständig entfernt hat, beim Abdampfen der Flüssigkeiten dünne Häutchen auf der Oberfläche bilden, die beständig entfernt werden müssen. — Es geht hieraus hervor, dass die Sicherheit der Harnsäurebestimmung durch die Gegenwart des Albumins oft leidet.

Die kürzlich angegebene Methode, die Harnsäure durch Titrirung mit übermangansaurem Kali zu bestimmen, übergehe ich, da sie wohl schwerlich in der Harnanalyse Anwendung finden dürfte. Direct im Harn kann man die Harnsäure durch übermangansaures Kali nicht titriren, da viele andere Stoffe ebenfalls durch dieses energische Oxydationsmittel zersetzt werden. Es bleibt also nichts weiter übrig, als dieselbe zuvor durch Säuren auszufällen, abzufiltriren, auszuwaschen, in Kali zu lösen und nun nach vorherigem Säurezusatz mit der Chamäleonlösung, deren Wirkungswerth bekannt ist, zu titriren. Abgesehen davon, dass bei der Ausfällung mit Säuren leicht bis zu 10% Harnsäure in Lösung bleibt, die sich also, wenn man nicht die obige Correctur gebraucht, gänzlich der Bestimmung entzieht, so möchte es doch unter allen Umständen auch einfacher sein, die gefällte und ausgewaschene Harnsäure zu trocknen und zu wiegen, als erst die nicht lange haltbare Chamäleonlösung neu zu titriren und nun mit dieser die Harnsäure zu bestimmen. Endlich müsste auch der Concentrationsgrad sowie die Temperatur der Harnsäurelosung wohl beachtet werden, denn das übermangansaure Kali führt bei wechselnder Temperatur und Concentration der Flüssigkeit, die Harnsäure in sehr verschiedene Verbindungen über.

Albumin.

§. 68.

Zur quantitativen Bestimmung des Albumins haben wir nur eine Methode, die jedoch, mit Umsicht ausgeführt, gut gelingt und befriedigende Resultate liefert. Sie beruht ebenso wie die qualitative Erkennung des Albumins auf der Coagulation desselben beim Kochen, und erfordert, damit diese vollständig erfolgt, das strengste Einhalten der schon §. 18. angegebenen Cautelen.

In einem entsprechend grossen, wenigstens 100—150 CC. fassenden Glaskolben bringt man 50—100 CC. frischen, bei Gegenwart von Schleim oder sonstigen Sedimenten filtrirten Harn, und erhitzt über der Weingeistlampe unter häufigem Umschwenken der Flüssigkeit. Sobald sich jetzt der Harn zu trüben beginnt, was ungefähr bei 70° erfolgt, spritze man mittelst eines in Essigsäure getauchten Glasstabes ein oder zwei Tröpfchen Essigsäure hinzu und fahre mit dem Erhitzen fort, worauf bald ein grobflockiges Gerinnen des Albumins eintreten wird. — Wie nun bekannt, muss man jeden Ueberschuss von Essigsäure vermeiden, da, wenn man zu viel Säure zugesetzt hat, ein Theil des Albumins sich in der Säure wieder auflösen, und so der Bestimmung entgehen würde. Im anderen Falle aber darf der Harn unter keiner Bedingung alka-

lisch reagiren, da in einem solchen sich immer lösliches Alkalialbuminat bildet, welches durch Kochen durchaus nicht coagulirt wird.

Man kann auch schon vor dem Erwärmen den Harn mit Essigsäure versetzen, hierbei ist aber noch grössere Vorsicht nöthig, da, wenn man zuviel Säure zugesetzt hat, jetzt gar keine Gerinnung mehr beim Kochen erfolgt. Ist der Harn sauer, so ist der Zusatz von Essigsäure nicht gerade nothwendig, aber es wird dadurch die grobflockige und vollständige Coagulation des Albumins jedenfalls sehr befördert.

Hat man mit Berücksichtigung dieser Cautelen das Albumin zur Coagulation gebracht und dabei Sorge getragen, dass der Harn, da er beim Erhitzen immer sehr stark schäumt, nicht übergelaufen oder angebrannt ist, was man durch häufiges Entfernen des Kolbens vom Feuer und Umschütteln leicht vermeidet, so lässt man das Albumin absitzen und schreitet nun zur Filtration.

Auf ein zwischen zwei Uhrgläsern getrocknetes, gewogenes, und darauf mit Wasser angefeuchtetes Filter giesst man zuerst die über dem Coagulum stehende Flüssigkeit, und bringt, sobald diese abgelaufen ist, das Eiweiss mit der Vorsicht auf's Filter, dass nichts in dem Kolben hängen bleibt, den man daher häufig mit Wasser nachspült. Nachdem dasselbe mit destillirtem Wasser gründlich ausgewaschen ist, nimmt man das Filter vorsichtig aus dem Trichter, legt es auf eins der beiden Uhrgläser Fig. 23., und trocknet es im Luftbade bei 110—115° so lange, bis dasselbe, nachdem es neben Schwefelsäure erkaltet ist, nicht mehr an Gewicht abnimmt. Es ist hierauf grosse Sorgfalt zu verwenden, da das Albumin meist zu einer hornartigen Masse zusammenbackt und sich gleichsam mit einer trocknen Kruste überzieht, während im Innern noch Feuchtigkeit eingeschlossen ist, die nur durch sehr langes Trocknen bei 110—115° entfernt werden kann. Die Trockenoperation darf daher nur als beendigt angesehen werden, wenn zwei Wägungen, zwischen denen das Filter wieder einige Zeit der angeführten Temperatur ausgesetzt war, übereinstimmen. Nach Abzug des Gewichts der Uhrgläser und des Filters von dem letzt erhaltenen, bekommt man die Quantität des vorhanden gewesenen Albumins, die man dann auf die ganze Harnmenge berechnet. — Die Methode giebt befriedigende Resultate (*Analytische Belege)*.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass bei Gegenwart von Albumin die Bestimmungsmethoden der übrigen Bestandtheile sich nicht direct ausführen lassen. Das Albumin muss hierbei immer zuvor abgeschieden werden, und das erhaltene Filtrat sammt dem Waschwasser, dessen Volum also einer bestimmten Harnmenge



entspricht, zur Ermittelung und Bestimmung der übrigen Körper benutzt werden.

Kalk und Magnesia.

§. 69.

I. Bestimmung des Kalks.

A. *Princip.* Diese Methode der Kalkbestimmung beruht darauf, dass aus der essigsauren Auflösung des phosphorsauren Kalks, durch oxalsaures Ammon aller Kalk als oxalsaurer gefällt wird, und dass oxalsaurer Kalk durch Glühen in kohlensauren Kalk und Aetzkalk übergeht, deren Menge durch eine Salzsäure und Natronlauge, beide von bekanntem Gehalt, bestimmt wird.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Salzsäure von bekanntem Gehalt.

Die zu dieser Kalkbestimmung dienende Salzsäure richtet man zweckmässig so ein, dass jeder CC. derselben genau 10 Milligrm. Kalk entspricht. 1 Liter der Säure muss also 10 Grm. Kalk oder 18,93 Grm. kohlensaures Natron sättigen. Zur Darstellung einer solchen Salzsäure wägt man zweimal eine genaue Quantität reines, zuvor geglühtes kohlensaures Natron (circa 1—1,2 Grm. ab) löst jede Portion für sich in einem Kolben in Wasser auf, erhitzt zum Kochen, nachdem die Lösung mit einigen Tropfen Lacmustinktur versetzt ist und lässt darauf die verdünnte Salzsäure so lange zufliessen, bis die blaue Farbe der Lösung in eine zwiebelrothe übergegangen ist, die auch bei weiterem Kochen nicht wieder verschwindet. (Das Kochen hat den Zweck, die frei werdende Kohlensäure zu entfernen, damit der Uebergang der durch die Kohlensäure verursachten weinrothen Färbung in die zwiebelrothe scharf hervortritt.) Mit der zweiten Quantität kohlensauren Natrons wiederholt man den Versuch und berechnet aus den erhaltenen Resultaten, indem man das Mittel von beiden nimmt, den Gehalt der Salzsäure im Liter. — Haben wir z. B. gefunden, dass 1 Liter der Salzsäure 41,6 Grm. kohlensaurem Natron entspricht, so werden demnach 457 CC. genau 18,9 Grm. sättigen. Messen wir daher von der so geprüften Salzsäure 457 CC. ab und verdünnen wir diese bis zum Liter, so hat sie nun den gewünschten Gehalt. 1 CC. entspricht alsdann 0,0189 Grm. NaO, CO_2 oder 0,010 Grm. CaO. Ein Controlversuch mit kohlensaurem Natron muss die Richtigkeit der Verdünnung bestätigen.

2. Natronlauge von bekanntem Gehalt.

Die Natronlauge muss der Salzsäure genau entsprechen, 10 CC. derselben müssen genau 10 CC. Salzsäure sättigen, so dass nach dem Zusatz des letzten Tropfens der 10 CC. Natronlauge, die rothe Farbe der Salzsäure in ein klares Blau übergeht. Besonders achte man darauf, dass die Natronlauge vollkommen frei von Kohlensäure ist, damit sich der Uebergang der Färbung scharf erkennen lässt. Mit einer Pipette misst man nun 10 CC. Salzsäure ab, lässt dieselbe in ein kleines Becherglas fliessen, färbt mit einigen Tropfen Laemustinktur roth und fügt darauf die Natronlauge bis zum klaren Blau hinzu. Gesetzt, man habe auf 10 CC. Salzsäure 8 CC. Natronlauge verbraucht, so misst man jetzt 800 CC. derselben ab und verdünnt diese bis zum Liter. Gleiche Volumina beider werden alsdann sich genau sättigen. Man prüft die Richtigkeit der Verdünnung durch einen neuen Versuch; ist nach dem letzten Tropfen der 10 CC. Natronlauge die rothe Farbe der 10 CC. Salzsäure in ein klares Blau übergegangen, so ist die Natronlauge zur Bestimmung brauchbar.

C. *Ausführung.* Mit einer Pipette misst man genau 1—200 CC. zuvor filtrirten Harn ab, lässt denselben in ein Becherglas fliessen und fügt so lange Ammoniak hinzu, bis ein starker Niederschlag entstanden ist, den man darauf durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure wieder zum Verschwinden bringt. Aus der so erhaltenen essigsauren Auflösung, die nur wenige Tropfen überschüssiger Essigsäure enthalten darf, fällt man den Kalk mit oxalsaurem Ammon und lässt das Glas bedeckt an einem warmen Orte so lange stehen, bis der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit absolut klar geworden ist. In den meisten Fällen kann man nach 6—8 Stunden die Flüssigkeit mit einem Heber klar abziehen, was, wenn es ohne jeden Verlust geschehen kann, dem langsamen Filtriren immer vorzuziehen ist. Den Rest der Flüssigkeit mit dem oxalsauren Kalk giesst man auf ein kleines, kalkfreies Filter und wäschst mit warmem Wasser gründlich aus. (Filtrat und Waschwasser setzt man zur Bestimmung der Magnesia bei Seite.) — Noch feucht bringt man darauf das Filter mit dem Niederschlag in einen kleinen Platintiegel, trocknet und glüht, bis sämmtliche Kohle verbrannt ist. Den theilweise kaustisch gewordenen Kalk spült man vorsichtig in ein kleines Kölbchen, setzt 10 CC. der titrirten Salzsäure hinzu, und erwärmt vorsichtig, bis Alles gelöst und die Kohlensäure ausgetrieben ist. Nachdem man darauf die Lösung mit 4—6 Tropfen Laemustinktur schwachroth gefärbt hat, titrirt man mit der gleichwerthigen Natronlauge den nicht

gesättigten Theil der Salzsäure bis zum Blauwerden zurück. Zieht man die bis zu diesem Punkte verbrauchten CC. der Natronlauge von den zugesetzten 10 CC. Salzsäure ab, so bekommt man die Anzahl der durch den Kalk gesättigten CC., deren jeder 10 Milligrm. Kalk entspricht. Multipliciren wir also die gesättigten CC. Salzsäure mit 10, so bekommen wir direct den Prozentgehalt des Harns an Kalk, wenn 100 CC. zur Bestimmung genommen sind. (S. analyt. Belege.) Will man den gefundenen Kalk als phosphorsauren berechnen, so entspricht 1 CC. Salzsäure 18,49 Milligrm. 3 CaO, PO_5.

Bestimmung durch Wägung.

Man verfährt wie oben, indem man aus 200 CC. filtrirtem Harn den Kalk aus essigsaurer Lösung als oxalsauren fällt. Den ausgewaschenen und getrockneten oxalsauren Kalk giebt man darauf, vom Filter befreit, in einen gewogenen Platintiegel und glüht, nachdem man das Filter auf dem Deckel vollkommen eingeäschert hat, einige Zeit lang stark. Nach dem Erkalten des Tiegels befeuchtet man den durch das Glühen theilweise kaustisch gewordenen Kalk mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure, wobei jedoch leicht ein Verlust entsteht, daher man den Tiegel bei dieser Operation möglichst bedeckt halten muss. Nach einem abermaligen Glühen bleibt der Kalk nun als shwefelsaurer zurück; man lässt den Tiegel neben Schwefelsäure erkalten und wägt. Nach Abzug des Tiegels und der Filterasche bekommt man die Menge des schwefelsauren Kalks, aus der die entsprechende Menge phosphorsauren Kalks berechnet wird. — Bequemer noch als durch Abdampfen und Glühen mit Schwefelsäure, gelingt die Ueberführung in schwefelsauren Kalk durch Glühen des oxalsauren Kalks mit reinem schwefelsaurem Ammon. (*Schrötter.*)

3. Aeq. schwefelsaurer Kalk entsprechen 1 Aeq. phosphorsaurem Kalk von der Zusammensetzung 3 CaO, PO^5, multipliciren wir daher die erhaltene Menge schwefelsauren Kalks mit $\frac{155,36}{204}$ $= 0,7615$, so bekommen wir die entsprechende Menge phosphorsauren Kalks. Will man dagegen den schwefelsauren Kalk als CaO, berechnen, so hat man die gefundene Menge mit 0,4118 zu multipliciren.

II. Bestimmung der Magnesia.

1. *Durch Wägung.* Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, wodurch alle Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird. Nachdem sich dieselbe nach einigen Stunden vollkommen abgesetzt hat, sammelt man den Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit Wasser, dem man ¦ Ammoniak zugesetzt hat, gründlich aus und trocknet. Ist dieses ge-

schehen, so trennt man den Niederschlag möglichst vollständig von dem Filter, bringt ersteren in einen gewogenen Platintiegel, wickelt letzteres zusammen, dreht einen dünnen Platindrath spiralförmig darum und verbrennt es frei in dem oberen sauerstoffreichen Kegel der Flamme. Diese bei der phosphorsauren Magnesia sonst so langwierige Operation wird durch dieses Verfahren bedeutend erleichtert und abgekürzt; die Asche wird nach sehr kurzer Zeit vollkommen rein und weiss. Ist die Verbrennung erreicht, so giebt man die Asche zu dem Niederschlag, deckt den Deckel auf den Tiegel und erhitzt zuerst längere Zeit ganz gelinde, zuletzt aber bei offenem Tiegel zum heftigsten Glühen, lässt darauf neben Schwefelsäure erkalten und wägt. Der auf diese Weise aus dem Harn gefällten phosphorsauren Ammon-Magnesia sind jedoch immer organische Substanzen, namentlich Harnsäure beigemischt, die beim Glühen eine schwer zu verbrennende Kohle geben, und daher ein sehr langes Glühen des Niederschlags bei offenem Tiegel nothwendig machen. Zweckmässig legt man daher, nachdem das Filter auf die angegebene Weise verbrannt ist, auf die im Tiegel befindliche phosphorsaure Ammon-Magnesia ein kleines Stückchen salpetersaures Ammon befeuchtet mit einem Tropfen Wasser, trocknet, erhitzt zuerst ganz gelinde und zuletzt zum heftigsten Glühen. Die Kohle verschwindet vollständig und blendend weiss erhält man so auf leichte Weise die phosphorsaure Magnesia. — Durch das Glühen ist die phosphorsaure Ammon-Magnesia in pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgOPO^5$) übergegangen; nach Abzug des Tiegelgewichts und der Filterasche bleibt also die Menge derselben zurück, die, zu der Quantität des berechneten und gefundenen phosphorsauren Kalks addirt, den ganzen Gehalt des genommenen Harns an Erdphosphaten (phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia) angiebt. Will man jedoch die gefundene pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgOPO^5$) als reine (MgO) berechnen, so muss man die erhaltene Menge mit $\frac{40,00}{111,36}$ das ist $= 0,3592$ multipliciren, da 111,36 pyrophosphorsaure Magnesia 40,000 reiner Magnesia entsprechen.

2. Zweckmässiger und auch schneller bestimmt man die Erdphosphate in zwei verschiedenen Harnmengen auf folgende Weise:

1. In 200 CC. filtrirtem Harn bestimmt man genau auf die §. 69. C. angegebene Weise den Gehalt an phosphorsaurem Kalk. ($3\,CaO, PO^5$) — 1 CC. gesättigter Salzsäure entspricht 18,49 Milligrm. phosphors. Kalk.
2. Andere 200 CC. des filtrirten Harns fällt man mit Ammon und lässt 12—24 Stunden zur vollständigen Ausscheidung und Absetzung der gesammten Erdphosphate stehen.

Mit einem Heber zieht man darauf die Flüssigkeit so weit es ohne Verlust geschehen, ab, sammelt den Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit ammonhaltigem Wasser (3 Th. HO. 1 Th. NH^4O) aus und verfährt überhaupt genau so, wie §. 69 II. 1. bei der Magnesiabestimmung angegeben ist. — Diese zweite Bestimmung giebt die gesammte Menge der im Harn enthaltenen Erdphosphate ($2MgO,PO^5 + 3CaO, PO^5$), zieht man davon den in 1 gefundenen phosphorsauren Kalk ab, so bleibt als Rest der Gehalt des Harns an phosphorsaurer Magnesia.

3. *Durch Titrirung.* Nicht so genau wie durch Wägung lässt sich die Magnesia in dem Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch durch Titrirung der darin enthaltenen Phosphorsäure bestimmen. — Zu diesem Zweck lässt man die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia sich vollkommen absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, übergiesst noch einmal mit ammoniakalischem Wasser, decantirt wieder und löst darauf den Niederschlag in Essigsäure. (Bleibt hierbei etwas Harnsäure zurück, was mir wiederholt vorgekommen ist, so filtrirt man die Lösung am besten davon ab.) In der erhaltenen Flüssigkeit bestimmt man darauf die Phosphorsäure genau nach §. 61. Die gefundene Menge Phosphorsäure giebt mit 0,561 multiplicirt, die entsprechende Menge reiner Magnesia (MgO), dagegen mit 1,551 multiplicirt, die entsprechende Quantität pyrophosphorsaurer Magnesia.

III. Methode nach *J. Vogel.*

Professor *Vogel* bedient sich zur quantitativen Bestimmung des Kalks und der Magnesia folgender Methode (Briefliche Mitth.): In zwei gleichen Quantitäten Harn (50 CC.) fällt man durch Ammoniak die phosphorsauren Erden, sammelt die Niederschläge auf zwei Filter, wäscht mit Wasser, dem man $\frac{1}{4}$ Volum Ammoniak zugesetzt hat, gründlich aus und bestimmt in der einen Menge die Phosphorsäure genau nach §. 61.

Die andere Portion des Niederschlags wird darauf in Essigsäure gelöst und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Nachdem der Niederschlag von oxalsaurem Kalk auf einem Filter gesammelt und gründlich ausgewaschen ist, löst man ihn in einigen Tropfen Salzsäure und setzt der erwärmten Lösung so lange eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali zu, als noch Entfärbung eintritt.

Den Wirkungswerth der übermangansauren Kalilösung be-

stimmt man vor jeder Prüfung mit einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt. §. 66. B.

Aus der so gefundenen Menge Oxalsäure berechnet sich nun leicht die entsprechende Quantität Kalk. Aus der Menge Kalk berechnet man die Quantität Phosphorsäure, mit welcher er in dem ersten Niederschlage verbunden ist, und subtrahiren wir darauf diese von der in dem ersten Niederschlage gefundenen Menge Phosphorsäure, so bleibt als Differenz die Phosphorsäure, welche mit Magnesia verbunden ist, woraus sich wieder leicht letztere berechnen lässt.

Ein Beispiel mag die Berechnung zeigen.

In je 50 CC. Harn werden mit Ammoniak die Erdphosphate gefällt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden in der einen Portion 15 CC. Eisenlösung, §. 61., verbraucht; entsprechend 0,150 Grm. Phosphorsäure.

Der aus der essigsauren Auflösung der zweiten Portion gefällte oxalsaure Kalk erforderte, in Salzsäure gelöst, 14 CC. der übermangansauren Kalilösung, von der jeder CC. 10 Milligr. Oxalsäure entspricht. Er enthielt also 0,140 Grm. Oxalsäure.

1 Aeq. Oxalsäure = 36 entspricht 1 Aeq. Kalk = 28.

0,140 Grm. Oxalsäure entsprechen also 0,1088 Grm. Kalk (36 : 28 = 0,140 : x).

3 Aeq. Kalk = 3 × 28 = 84 erfordern 1 Aeq. Phosphorsäure = 71,36. 0,1088 Grm. Kalk sind also in dem ersten Niederschlage mit 0,0924 Grm. Phosphorsäure verbunden (84 : 71,36 = 0,1088 : x).

Die Gesammtmenge der Phosphorsäure wurde zu 0,150 Grm. gefunden; hiervon die an Kalk gebundene subtrahirt, giebt

	0,1500
	−0,0924
als Differenz	0,0576 Grm., welche an Magnesia gebunden ist.

2 Aeq. Magnesia = 40 erfordern 1 Aeq. Phosphorsäure 71,36.

0,0576 Phosphorsäure sind also mit 0,0322 Grm. Magnesia verbunden (71,36 : 40 = 0,0576 : x).

In 50 CC. wurden also gefunden 0,1088 Grm. Kalk und 0,0323 Grm. Magnesia.

100 CC. enthalten demnach

Kalk	0,2176	Grm.
Magnesia	0,0646	„
Phosphorsäure	0,3000	„
Zusammen	0,5822	Grm. Erdphosphate.

Ammoniakbestimmung.

§. 70.

A. *Princip.* Diese von *Schlösing* zuerst angegebene Methode der Ammoniakbestimmung beruht einfach darauf, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässerige Lösung an der Luft ihr Ammoniak schon nach relativ kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt, und dass in einem abgeschlossenen, Ammoniak enthaltenden Raume, verdünnte Schwefelsäure sämmtliches Ammoniak absorbirt. Bringt man also eine Ammoniak enthaltende wässerige Lösung neben ein bestimmtes Volum einer titrirten Schwefelsäure in einen abgeschlossenen Raum, so wird nach einiger Zeit sämmtliches Ammoniak von der Schwefelsäure gebunden sein und eine aequivalente Menge derselben gesättigt haben, die sich durch Zurücktitriren der nicht gesättigten mit Natronlauge von bekanntem Gehalt, leicht bestimmen lässt.

B. *Bereitung der Lösungen.*

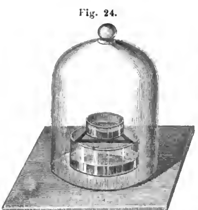
1. Schwefelsäure von bekanntem Gehalt.

14 Grm. Schwefelsäurehydrat verdünnt man mit 200 Grm. Wasser und bestimmt, nachdem das Gemisch erkaltet ist, zweimal in je 10 CC. Harn durch Fällung mit Chlorbaryum den Gehalt dieser verdünnten Säure nach gewöhnlicher Art. Stimmen beide Analysen überein, so nimmt man das Mittel als richtig an. Hat man so z. B. gefunden, dass 10 CC. der verdünnten Säure 0,505 Grm. Schwefelsäure enthalten, so werden sie genau durch 0,2146 Grm. Ammoniak (NH^3) gesättigt; somit entspricht 1 CC. der verdünnten Säure 0,02146 Grm. Ammoniak (NH^3).

2. Natronlauge von bekanntem Gehalt.

Von einer guten, kohlensäurefreien Natronlauge bestimmt man ein wie grosses Volum derselben erforderlich ist, um 10 CC. der titrirten Schwefelsäure zu sättigen. In ein kleines Becherglas bringt man zu diesem Zweck 10 CC. der titrirten Schwefelsäure, setzt einige Tropfen Lacmustinktur zu und tröpfelt von der Natronlauge aus einer Pipette so lange zu, bis die Flüssigkeit eben wieder blau geworden ist. Haben wir z. B. bis zu diesem Punct 30 CC. Natronlauge verbraucht, so wissen wir, dass jeder CC. derselben 0,00715 Grm. Ammoniak entspricht, da 10 CC. der Schwefelsäure (entsprechend 0,2146 Grm. NH^3) genau durch 30 CC. Natronlauge gesättigt werden.

Fig. 24.



C. *Ausführung.*

Auf eine mattgeschliffene und mit Talg bestrichene Glasplatte stellt man ein flaches Gefäss von Glas oder Porzellan (zweckmässig ein einen Zoll hoch vom Boden abgesprengtes Becherglas), in welchem 10 oder besser 20 CC. des zu prüfenden, vom Schleim durch Filtriren befreiten, Harns sich befinden. Aus einem Glasstab biegt man darauf ein Dreieck, legt dieses auf das Schälchen und stellt darauf ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern, welches 10 CC. der titrirten Schwefelsäure enthält. Ueber das Ganze stülpt man eine unten abgeschliffene, mit Talg bestrichene Glasglocke, so dass auf diese Weise ein hermetisch verschlossener Raum erhalten wird. Die ganze Vorrichtung zeigt Fig. 24. Ist der Apparat vorgerichtet, so hebt man die Glocke auf, bringt zu dem Harn aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinreichende Menge Kalkmilch (10 CC.) und setzt sogleich die Glocke wieder fest auf. Nach 48 Stunden ist aus 10 oder 20 CC. Harn alles Ammoniak ausgetrieben und von der Schwefelsäure absorbirt. Titrirt man die nicht gesättigte mit der Natronlauge zurück, so bekommt man die durch das Ammoniak gesättigte Menge und damit den Ammoniakgehalt der 20 CC. Harn.

Beispiel. 10 CC. Schwefeläure $= 0{,}505$ Grm. $SO^3 = 0{,}2146$ Grm. NH^3. Dieselben erfordern 30 CC. Natronlauge; ein CC. Natronlauge entspricht daher $\frac{0{,}2146}{30} = 0{,}00715$ Grm. NH^3.

Nach Beendigung des Versuchs werden zum Zurücktitriren 26 CC. Natronlauge verbraucht. Es ist also eine Menge NH^3 entwickelt die 4 CC. Natronlauge entspricht. Die 20 CC. Harn enthielten also $4 \times 0{,}00715 = 0{,}0286$ Grm. $NH^3 = 1{,}43$ Grm. NH^3 p. m. Aus meinen angestellten Versuchen ergab sich allerdings, dass ganz normaler frischer Harn in 48 Stunden noch nicht in die alkalische Gährung übergeht, allein diese Versuche können nicht für alle Fälle als Maassstab angenommen werden, da bekanntlich mancher Harn schon sehr bald alkalisch wird. Ich halte es daher für sicherer, neben der eigentlichen Ammoniakbestimmung immer einen Gegenversuch zu machen, indem man eine gleiche Menge desselben Harns ohne Kalkmilch in einen zweiten Apparat bringt, um sein Verhalten beobachten zu können. Sollte man mit einem leicht

zersetzbaren Harn zu thun haben, so ist es denn sicherer, die Farb- und Extractivstoffe zuvor zu entfernen. Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine Mischung von Bleizuckerlösung und Bleiessig, beide zu gleichem Volum, misst darauf 30 CC. Harn ab, versetzt mit ebensoviel Bleilösung, filtrirt und nimmt von dem wasserklaren Filtrat 40 CC., entsprechend 20 CC. Harn zur Ammoniakbestimmung. Bei einem normalen frischen Harn ist dieser Umweg völlig unnöthig, wie sich aus meinen Versuchen ergeben hat. *(Journ. f. pract. Chemie, Bd. 64, pag. 177.)* Die Methode giebt sehr gute Resultate. (Analytische Belege.)

Methode mittelst Platinchlorid. *(Heintz.)*

Eine abgemessene Menge Harn, 20—30 CC., bringt man in ein Becherglas, setzt eine hinreichende Menge Platinchlorid und das dreifache Volumen einer Mischung von Alkohol und Aether zu. Den nach 24—36 Stunden entstandenen Niederschlag filtrirt man, sobald keine Vermehrung mehr bemerkt wird, ab, wäscht ihn mit Alkohol, dem man etwas Aether zugesetzt hat, vollkommen aus und trocknet ihn. Der Niederschlag wird darauf mit dem Filter in einen Platintiegel gebracht und so lange zuerst bei bedecktem Tiegel geglüht, bis die Filterkohle vollkommen verbrannt ist, was man durch eine schiefe Lage des Tiegels sehr beschleunigt. Die zurückgebliebene Masse behandelt man darauf mit heisser verdünnter Salzsäure so lange, als diese noch etwas aufnimmt, bringt das nun zurückgebliebene Platin auf ein Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht es mit heissem Wasser sorgfältig aus und bewahrt das erhaltene Filtrat zur Kalibestimmung, wie gleich gezeigt werden soll, auf. Nach dem Glühen und Wägen bekommt man jetzt, nach Abzug der Filterasche und des Tiegelgewichts, die Menge Platin, welche dem Kali und Ammoniakgehalt des Harns zusammen entspricht.

Um nun die Menge des Kalis zu bestimmen, bringt man die salzsaure Lösung sammt dem Waschwasser, worin sich sämmtliches Kali befindet, durch Abdampfen auf ein geringes Volum (1—2 CC.) fällt mit 30 Tropfen Platinchloridlösung und einem Gemisch von Aether und Alkohol wie oben. Den nach 24 Stunden erhaltenen Niederschlag, der alles Kali als Kaliumplatinchlorid enthält, bringt man auf ein Filter, wäscht mit Alkohol und Aether aus, trocknet, glüht mit dem Filter wie oben, zieht mit Salzsäure aus, sammelt das rückständige Platin auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, trocknet, glüht und wägt. Nach Abzug der Filterasche erhält man so die Menge Platin, die dem Kali entspricht. Die Diffe-

renz dieser Platinmenge und der zuerst gefundenen entspricht der Menge des Ammoniaks. Haben wir also z. B. die Gesammtmenge Platin für Kali und Ammoniak in 30 CC. Harn zu 0,1980 Grm. gefunden, für Kali allein aber nach der zweiten Bestimmung 0,1330, so bleibt für Ammoniak 0,065 Platin (0,1980—0,1330).

100 Th, Platin entsprechen 17,24 Th. Ammoniak, daher 0,065 Platin (100 : 17,24 = 0,065 : x) x = 0,0112 Ammoniak in 30 CC. Harn.

Aus der für den Kaligehalt gefundenen Menge Platin berechnet man nun ebenso das vorhanden gewesene Kali; 100 Th. Platin entsprechen 47,61 Th. Kali.

Kali- und Natronbestimmung.

§. 71.

Die Kali- und Natronbestimmung im Harn führt man am besten nach folgender Methode aus. Man bereitet sich zuerst eine Auflösung von 1 Th. essigsaurem Baryt in 20 Theilen Wasser und macht dieselbe mit Ammon stark alkalisch, sie dient dazu, um den Harn von den Erden, der Phosphorsäure und Schwefelsäure zu befreien. Zwei Volum Harn, etwa 40 CC., versetzt man darauf mit 20 CC. der Barytlösung, lässt einige Zeit stehen und filtrirt den entstandenen Niederschlag von Erdphosphaten etc. ab. Von dem Filtrat, welches alkalisch reagiren und noch einen Ueberschuss von Baryt enthalten muss, misst man 45 CC. (entsprechend 30 CC. Harn) ab, bringt dasselbe in eine Platinschale verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt darauf über freiem Feuer so lange, bis die Kohle möglichst vollständig verbrannt ist. Den Rückstand übergiesst man mit Wasser, erhitzt, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen, auf Platinblech verdampft, keinen merklichen Rückstand mehr lässt. Die Lösung enthält die Alkalien, an Kohlensäure und Chlor gebunden, nebst Spuren von Baryt. Man verdampft in der Platinschale wieder zur Trockne, nimmt mit wenigem Wasser auf, macht mit Ammon alkalisch und setzt tropfenweise so lange kohlensaures Ammon hinzu, als dadurch noch ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt entsteht. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht mit Wasser aus, verdampft das Filtrat und die Waschwasser, nachdem man Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt hat, in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glüht gelinde und wägt. Man bekommt so die gesammte Menge von Kali und Natron an Chlor gebunden. Zur Trennung beider löst man die gewogene Menge

der Chloralkalien in wenig Wasser, setzt Platinchlorid in starkem Ueberschuss hinzu und verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit Weingeist von 80% und lässt unter häufigem Umrühren einige Stunden stehen. Hat sich alles Natriumplatinchlorid gelöst, und zeigt die überstehende Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe, ein Zeichen, dass hinlänglich Platinchlorid zugegen war, so filtrirt man das Kaliumplatinchlorid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht mit Weingeist aus, trocknet bei 100° und wägt.

Aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid berechnet man die entsprechende Menge Chlorkalium (100 Th. Kaliumplatinchlorid entsprechen 30,51 Th. Chlorkalium) und zieht man dies von der gesammten Menge der Chloralkalien ab, so ergiebt sich aus der Differenz die Quantität Chlornatrium.

Die gefundene Menge Chlorkalium giebt mit 0,6317 multiplicirt die entsprechende Menge Kali; das Chlornatrium multiplicirt mit 0,5302 die entsprechende Menge Natron.

Bestimmung des Fettes.

§. 72.

Wohl in den seltensten Fällen dürfte es von Interesse sein, die im Harn meistens nur in sehr geringer Menge vorkommenden Fette quantitativ zu bestimmen. Soll eine solche Bestimmung jedoch vorgenommen werden, so verdampft man 20—30 CC. Harn im Wasserbade zur Trockne, und trocknet den erhaltenen Rückstand im Luftbade bei 110° längere Zeit. Um aus demselben das vorhandene Fett auszuziehen, übergiesst man die rückständige Masse mit Aether, rührt gut aber vorsichtig durch einander, und lässt unter wiederholtem Umrühren einige Zeit digeriren. Darauf giesst man den klar gewordenen Aether ab und zwar am besten in ein gewogenes leichtes Cylindergläschen, giebt neuen Aether auf den Rückstand und wiederholt diese Operation so lange, bis der Aether nichts mehr aufnimmt. Die ätherischen Auszüge werden in dem tarirten Cylindergläschen verdunstet, und der gebliebene Rückstand als Fett in Rechnung gebracht. Bei dieser Bestimmung ist jedoch zu bemerken, dass, sobald der Harn freie Milchsäure enthält, diese das Gewicht des erhaltenen ätherischen Rückstandes vermehren wird, da freie Milchsäure in Aether ebenfalls löslich ist. Man thut daher wohl, den gebliebenen Rückstand wiederholt mit Wasser auszuwaschen, bis dieses nichts mehr aufnimmt, und erst dann zu trocknen und zu wägen.

Bestimmung der Kohlensäure.

§. 73.

Nach *Marchand (Journal für pract. Chemie. Bd. 44, pag. 253)* kann man die freie Kohlensäure des Harns auf folgende Art bestimmen: Man bringt den zu prüfenden Harn, etwa 100 CC., in einen Glaskolben, der luftdicht mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Oeffnung geht eine Röhre, die in den Harn eintaucht und auf der andern Seite in eine feine, leicht zuschmelzbare Spitze ausgezogen ist. Durch die zweite Oeffnung geht eine doppelt gebogene Röhre, deren einer Schenkel in eine leere Flasche, durch einen luftdicht schliessenden Kork reicht; diese steht durch eine zweite Röhre mit einer ähnlich vorgerichteten, mit klarem Barytwasser gefüllten, Flasche in Verbindung, welche noch mit einer oder zwei ebenfalls mit Barytwasser halb gefüllten Flaschen verbunden ist. Die letzte dieser steht mit einer Luftpumpe in Verbindung. Ist der Apparat so vorgerichtet, so erwärmt man den Harn im Wasserbade auf 50—60° C. und pumpt nun langsam die Luft aus. Die Flüssigkeit kommt bald in's Kochen, destillirt in die leere Flasche über und die Barytlösungen trüben sich von ausgeschiedenem kohlensaurem Baryt. Nach ½ bis ¾ Stunde bricht man die feine Spitze der ersten Röhre ab und saugt Luft durch den Apparat. Der gefällte kohlensaure Baryt wird vorsichtig abfiltrirt, in Salzsäure nach dem Auswaschen gelöst, mit Schwefelsäure wieder gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Aus der erhaltenen Menge berechnet man die vorhanden gewesene Kohlensäure.

Bestimmung des gesammten Stickstoffgehalts im Harn.

§. 74.

Der Harn enthält bekanntlich den Stickstoff in sehr verschiedenen Formen als Harnstoff, Harnsäure, Kreatin, Ammonsalzen etc. — Es kann nun zur Beantwortung physiologischer Fragen von Wichtigkeit sein, die gesammte Menge des mit dem Harn in den verschiedenen Formen entleerten Stickstoffs quantitativ zu bestimmen, eine Aufgabe, die nur nach Art der s. g. Elementaranalysen ausgeführt werden kann. Da der Harn sich aber nicht ohne Verlust an Stickstoff trocknen lässt, so stellen sich hier bestimmte Schwierigkeiten in den Weg, die von *Karl Voit* auf eine sinnreiche Weise beseitigt sind. Die von *Voit* zur Erreichung dieses Zweckes befolgte Methode soll daher im Folgenden beschrieben werden.

A. *Princip.*

Alle stickstoffhaltigen organischen Körper, die den Stickstoff nicht in der Form von Salpetersäure etc. enthalten und mit solchen haben wir es ja im Harn nicht zu thun, werden durch Glühen mit Natronkalk in der Art zerlegt, dass aller Stickstoff als Ammoniak entweicht, welches in einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalte leicht aufgefangen und durch Titrirung bestimmt werden kann. 1 Aeq. NH_3 = 17 entspricht 1 Aeq. N = 14.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Schwefelsäure von bekanntem Gehalt.

Die zu diesem Zweck dienende Schwefelsäure muss in 100 CC. etwa 1 Grm. SO_3 enthalten. Man wiegt 12,6 Grm. eng. Schwefelsäure ab und verdünnt diese zum Liter. In je 20 CC. dieser verdünnten Säure wird nach §. 70. B. 1. durch Fällen mit Chlorbaryum der Gehalt an SO_3 festgestellt.

Gesetzt, man hätte gefunden, dass je 100 CC. der Säure 1,0 Grm. SO_3 enthielten, so entspräche mithin diese Menge 0,425 Grm. NH_3 oder 0,35 Grm. Stickstoff. — 1 CC. der Schwefelsäure entspricht demnach 0,00425 Grm. NH_3 oder 0,0035 Grm. Stickstoff.

2) Natronlauge von bekanntem Gehalt.

Dieselbe muss der Schwefelsäure aequivalent sein, d. h. gleiche Volumina beider müssen sich genau sättigen. 20 CC. der verdünnten, mit Lacmustinctur schwach roth gefärbten Säure müssen also durch 20 CC. der kohlensäurefreien Natronlauge genau neutralisirt werden und zwar in der Art, dass nach Zusatz des letzten Tropfens der 20 CC. Natronlauge, die rothe Färbung der Schwefelsäure in ein klares Blau übergeht. (Bereitung derartiger Natronlauge s. §. 69. B. 2. und §. 70. B. 2.)

C. *Der Destillationsapparat.*

Den Hals eines kleinen tubulirten Retörtchens von hartem Glase, dessen Bauch etwa 6 Centm. lang und 3,5 Centm. breit ist, biegt man in einer Entfernung von 10—11 Centm. vom Bauche in einen rechten Winkel und zieht diesen Theil vor der Lampe zu einer Röhre von 8—9 Centm. Länge und 0,3 Centm. Durchmesser aus. Dieser senkrecht umgebogene Theil des Halses passt in einen Kork, der auf ein kleines Glaskölbchen von 130 CC. Inhalt aufgesetzt wird. Der Kork ist doppelt durchbohrt, in die eine Oeffnung passt der erwähnte Schenkel des Retörtchens, der nur wenige Millimeter vom Boden abstehen darf, in die andere ist ein Glasröhrchen, welches oberhalb des Niveau's der Flüssigkeit mündet, eingesetzt. Der Apparat muss luftdicht schliessen; man erfährt dies leicht, wenn man das Kölbchen mit Wasser füllt und durch die Glasröhre Luft aus der Retorte saugt. Bei gehörigem Schluss steigt die Flüssig-

keit jetzt in den Retortenhals und hält sich dort bei vollkommenem Schliessen längere Zeit auf demselben Niveau.

D. *Ausführung.*

In das Kölbchen giebt man 100 CC. der verdünnten Schwefelsäure von bekanntem Gehalt; in das Retörtchen aber füllt man frisch geglühten Natronkalk, so dass der Boden desselben etwa 1,5 Centm. hoch davon bedeckt ist und setzt nun den ganzen Apparat zusammen. Ist dies geschehen, so lässt man 5 CC. genau abgemessenen Harns auf den Natronkalk fliessen und setzt den Stöpsel schnell auf. Der Natronkalk muss in solcher Menge vorhanden sein, dass er den Harn ganz aufsaugt, ersterer muss von letzterem gleichmässig durchtränkt sein, so dass oben keine Flüssigkeitsschicht stehen bleibt. Es tritt von selbst schnell Erwärmung ein, und Gasblasen fangen an durch die Schwefelsäure zu streichen, sobald letztere anfängt zurückzusteigen, führt man das Retörtchen mit der Hand über die gelinde Flamme einer Berzelius'schen Weingeistlampe; es entwickeln sich dadurch immer einige Gasblasen und man fährt mit dem Darüberfahren so lange fort, bis die Entwickelung etwas stärker wird, dann setzt man wieder einige Augenblicke, bis diese nachgelassen, aus. Man muss sich ja hüten, schon jetzt zu stark zu erwärmen; der grösste Theil des Wassers geht nämlich sehr schnell aus dem Harn fort, er setzt sich aber im Hals der Retorte wieder an und nun beginnt mit dem Ueberdestilliren desselben in die Schwefelsäure der gefährlichste Punct der Operation. Wird die entwickelte dampfförmige Wassermenge eine grössere, so entsteht durch die Condensation derselben bei der Schwefelsäure in der Retorte ein luftleerer Raum, und die Schwefelsäure stürzt mit einem Male bis zum Retortenbauch zurück. Sobald man also ein solches Zurücksteigen wahrnimmt, das regelmässig eintritt, muss man die Retorte schnell über die Lampe bringen und stärkere Hitze geben, wodurch auch der letzte Antheil des Wassers in der Masse unter geringem Aufblähen des Natronkalks weggeht. Ist alles Wasser, welches unter starkem Gurren von der Schwefelsäure aufgenommen wird, aus der Retorte entfernt, so geht die Gasentwickelung ganz stetig und gleichmässig vor sich. Man darf nun anfangen, ein starkes Feuer zu geben, wobei man den Boden der Retorte, soweit der Natronkalk liegt, mit einem anschliessenden feinen Drahtgitter, um das Aufblähen zu verhüten, umgiebt. Die Mischung färbt sich anfangs schwarz, brennt sich aber bei stärkerem Feuer bald weiss, so dass nur ein röthlicher Anflug bleibt. Kommen nach und nach die Gasblasen langsamer, so muss man auf das Zurücksteigen der Schwefelsäure achten; sobald dies über das Niveau der Flüssigkeit eingetreten ist, entfernt man das Feuer, hebt den Glas-

stöpsel aus der Retorte und saugt mittelst des Glasröhrchens Luft durch den Apparat. Die Verbrennung ist jetzt beendigt, man spült den Inhalt des Kölbchens in ein Becherglas, setzt einige Tropfen Lacmustinctur zu und titrirt nun mit der gleichwerthigen Natronlauge den nicht gesättigten Theil der Schwefelsäure zurück.

Beispiel:

1 CC. Schwefelsäure = 0,0035 Grm. Stickstoff. — Harnmenge von 24 Stunden 1200 CC. Zum Versuch wurden 5 CC. Harn benutzt. Von den 100 CC. der Schwefelsäure waren, durch Zurücktitriren mit der Natronlauge bestimmt, 30 CC. gesättigt

30 CC. Schwefelsäure = 30 × 0,0035 Grm. = 0,1050 Grm. Stickstoff.

Gesammte durch den Harn in 24 Stunden entleerte Stickstoffmenge:

5 : 0,1050 = 1200 : x = 23,2 Grm.

Da mir über das leichte und sichere Gelingen der Methode noch die Erfahrung fehlt, so habe ich dieselbe genau so beschrieben, wie sie *Karl Voit* in seinen kürzlich erschienenen „Physiologisch-chemischen Untersuchungen", 1. Heft, pag. 7 etc. angiebt. In ¾ Stunden soll sich eine Stickstoffbestimmung leicht und sicher beenden lassen, nur ist die Methode etwas theuer durch den jedesmaligen Verbrauch einer feinen Retorte. Möglich, dass sich diese durch ein kurzes Stück Verbrennungsrohr ersetzen lässt, und eben so das Kölbchen durch ein Uförmig gebogenes Rohr oder einen gewöhnlichen Stickstoffapparat, wodurch weniger leicht ein Zurücksteigen der Säure, die man bei diesen Abänderungen etwas concentrirter nehmen muss (10 CC. = 1 Grm. SO_3), möglich wird.

Dritte Abtheilung.

Systematischer Gang
der
qualitativen und quantitativen Harnanalyse.

I. Qualitative Untersuchung.

§. 75.

Die qualitative Analyse eines Harns kann natürlich in zweierlei Art angestellt werden, indem man sich entweder Rechenschaft über die Ab- oder Anwesenheit irgend eines normalen oder abnormen Bestandtheils geben, oder sich ein vollständiges qualitatives Bild von einem zu irgend einer Zeit gelassenen Harn entwerfen will. Im ersteren Falle genügen in der Regel wenige Reactionen, um Antwort auf die gestellte Frage zu bekommen, im zweiten aber ist es gut, einem Plane zu folgen, nach dem man auf die einzelnen Körper hingewiesen wird. Als ein solcher möge nun der folgende § betrachtet werden, in welchem auf alle normalen Harnbestandtheile, sowie auf die wichtigsten und häufiger vorkommenden abnormen Rücksicht genommen ist, während ich bei den seltener auftretenden und denjenigen zu deren Auffindung sehr grosse Harnmengen nöthig sind, auf die betreffenden §§. der ersten Abtheilung verweisen muss. Da ich ferner in der ersten Abtheilung schon das specielle Verfahren zur Erkennung aller Harnbestandtheile ausführlich beschrieben habe, so genügt es hier, nur die Reihenfolge der anzustellenden Operationen anzugeben, was aber die specielle Ausführung betrifft, auf die §§. des ersten Abschnitts zu verweisen.

A. Systematischer Gang zur Erkennung der aufgelösten Körper.

§. 76.

1. Man prüft mit Lacmuspapier die Reaction.
   a) Der Harn ist sauer und enthält kein Sediment. Man verfährt nach 2.
   b) Der Harn ist sauer und sedimentirend. Man lässt das Sediment klar absitzen, giesst den Harn ab, filtrirt, wenn nöthig, und prüft ihn nach 2.
      Das Sediment untersucht man microscopisch nach §. 77.
   c) Der Harn ist neutral oder alkalisch. In diesem Falle wird er meistens ein Sediment haben; man prüft letzteres nach §. 77, den filtrirten Harn nach 2.

2. Eine kleine Probe des Harnserhitzt man, sobald derselbe nicht schon sauer reagirt, unter Zusatz eines Tröpfchens Essigsäure zum Kochen; entsteht ein Coagulum, das nach Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, so deutet dieses auf Albumin. Aus einer grösseren Quantität Harn (100 CC.) entfernt man darauf durch Aufkochen alles Albumin (§. 18. C.), filtrirt ab und behandelt das Filtrat nach 3.

Das entstandene Coagulum ist entweder:
   a) weiss, so wird es aus reinem Albumin bestehen.
   b) grünlich. Man hat Ursache, Gallenstoffe zu vermuthen, besonders, sobald der Harn selbst stark tingirt war. (§. 23.)
   c) braunroth. Man hat Ursache, Blut zu vermuthen; man prüft daher das Sediment sorgfältig nach §. 77. Das getrocknete Coagulum aber behandelt man mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure. Ist die Flüssigkeit nach dem Filtriren mehr oder weniger roth, so verdampft man zur Trockne und glüht, den Rückstand erhitzt man mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, filtrirt und prüft die Lösung mit Schwefelcyankalium. Eine entstehende rothe Färbung (§. 15) deutet auf die Gegenwart von Eisen und lässt mit Wahrscheinlichkeit Blut vermuthen.

3. Etwa 60 CC. des klaren, sauren, oder des von einem Sediment oder Albumincoagulum abfiltrirten, Harns verdampft man im Wasserbade bis zur starken Syrupconsistenz und extrahirt mit Alkohol. — Die erhaltene Lösung filtrirt man ab, lässt aber den unlöslichen Rückstand in der Schale, wäscht letzteren durch Decantation noch einigemal mit Alkohol aus und prüft nun die Lösung und Rückstand wie folgt:

a) $\frac{1}{3}$ der alkoholischen Lösung verdampft man im Wasserbade bis fast zur Trockne, und prüft den gebliebenen Rückstand durch Zusatz von Salpeter- oder Oxalsäure auf Harnstoff; §. 2. D. 10. a. b.

b) $\frac{2}{3}$ versetzt man mit Oxalsäure, verdampft bis fast zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit Aether, dem $\frac{1}{6}$ Alkohol zugesetzt ist. Die ätherische Lösung verdunstet man zur Trockne, erhitzt mit einigen Tropfen Wasser, filtrirt und überlässt die Lösung auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung (§. 6. E. 1.) Die erhaltenen Krystalle prüft man microscopisch und, so weit das Material reicht, auch chemisch auf Hippursäure §. 6. D. 2.

N. B. Enthält der Harn auch Fett, so wird dieses beim Behandeln des ätherischen Rückstandes mit Wasser und Filtriren der Lösung auf dem Filter zurückbleiben. §. 29.

c) Den vom Alkohol nicht gelösten Rückstand übergiesst man in der Schale mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure und 6 Th. Wasser), und filtrirt das Ungelöste auf einem kleinen Filter ab.

aa) Die salzsaure Lösung enthält die Erdphosphate und andere Salze; erstere lässt sie beim Neutralisiren mit Ammoniak fallen.

bb) Der gebliebene Rückstand enthält Schleim und Harnsäure. Nach dem Auswaschen stösst man das Filter durch, spritzt den Rückstand mit der Spritzflasche in ein kleines Proberöhrchen, setzt zwei bis drei Tropfen Natronlauge hinzu, erwärmt und filtrirt ab.

α) Der ungelöst gebliebene Rückstand ist Schleim.

β) Das Filtrat enthält die Harnsäure nnd scheidet beim Versetzen mit Salzsäure dieselbe in Krystallen aus. Man prüft unter dem Microscop §. 5. C. Den Rest löst man in Salpetersäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und lässt nach §. 5. E. 1. a Ammoniak einwirken. Eine entstehende purpurviolette Färbung giebt absolute Gewissheit von der Gegenwart der Harnsäure.

4. Will man einen Harn auch auf Milchsäure untersuchen, so ist hierzu ebenfalls ein nach 3 bereitetes alkoholisches Extract nöthig. Aus demselben entfernt man durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure den Harnstoff etc., digerirt die filtrirte Flüssigkeit mit Bleioxyd, filtrirt das gebildete Chlor-

blei etc. ab und digerirt, nachdem man die Lösung des milchsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff zersetzt hat, das Filtrat mit Zinkoxyd. §. 25. C. Die beim Verdunsten der filtrirten Lösung sich bildenden Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd prüft man unter dem Microscop nach §. 25. B. 2.

5. Ist der Harn mehr oder weniger stark tingirt, braun, grün etc., schäumt er beim Umschütteln und färbt sich ein eingetauchtes Stück Filtrirpapier gelb oder grün, so hat man Ursache, auf Galle zu prüfen.

a) Man füllt eine kleine Quantität Harn in ein unten spitz zulaufendes Gläschen und setzt ohne Umrühren tropfenweise salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure zu, §. 23. C. a. Entsteht in dem untern Theile der Flüssigkeit eine Färbung, die durch Grün, Blau, Violett in's Rothe und endlich Gelbe übergeht, so zeigt sich dadurch die Gegenwart des Gallenbrauns, Cholepyrrhins, an.

b) Eine zweite Portion fällt man mit Bleiessig aus, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäschst aus, trocknet und behandelt mit Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind. Ist die Flüssigkeit nach dem Filtriren mehr oder weniger grün gefärbt, so ist Gallengrün, Biliverdin, zugegen. §. 23. C. b.

Zur Ueberzeugung macht man die Reactionen §. 23. B. b.

c) Eine dritte Probe, 10 — 15 CC., verdampft man im Wasserbade bis zur Trockne, extrahirt mit Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt die Flüssigkeit mit 3 — 4 Tropfen einer Zuckerlösung (1 Th. Zucker und 4 Th. Wasser) und fügt nun vorsichtig reine concentrirte Schwefelsäure mit der Vorsicht hinzu, dass die Temperatur der Mischung nicht viel über 50° steigt. §. 24. — Wird die Flüssigkeit zuerst trüb und gelb, darauf kirschroth, dunkelcarminroth bis purpurviolett, so zeigt dies die Gegenwart von Gallensäuren an.

6. Man hat Ursache auf Zucker zu prüfen.

a) Einige CC. der alkalischen Kupfervitriollösung §. 64. B. verdünnt man mit Wasser und fügt 20—30 Tropfen des Harns hinzu. Entsteht beim Erwärmen eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul, so ist die Gegenwart des Zuckers erwiesen, §. 20. C. 8 und D.

Ist der Zuckergehalt des Harns sehr gering, so stellt man sich nach §. 20. D. 1. zuvor ein alkoholisches Extract, oder durch Vermischen dieses mit einer Lösung von Aetz-

kali in Alkohol, Zuckerkali dar und macht mit diesem die angeführte Reaction.

b) Ein enges Proberöhrchen füllt man mit Harn, setzt Natronlauge hinzu, schüttelt um und erhitzt den oberen Theil zum Kochen. Nimmt dieser Theil der Flüssigkeit eine dunklere, braune Färbung an, so deutet dies ebenfalls mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Zucker. §. 20. D. 3.

c) Zur Bestätigung dienen ferner die Reactionen §. 20. C. 6. 9. 10. 11 und 12.

7. Eine Probe des Harns versetzt man mit der Hälfte des Volums concentrirter Salzsäure; färbt sich derselbe bald dunkel, scheidet sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein blaues Pulver ab, so zeigt dies die Gegenwart des Uroglaucins (Indigos, Cyanurins) an; §. 8. C.

8. Auf Kreatin und Kreatinin prüft man genau nach §. 4. D. — Man sollte nicht weniger als 30 — 40 Pfund Harn in Arbeit nehmen.

9. Riecht der Harn nach Schwefelwasserstoff, bräunt oder schwärzt er ein mit Bleiessig getränktes Papier, §. 30, so wird dadurch die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs angezeigt.

10. Zur Prüfung auf unorganische Stoffe verdampft man am besten eine Portion Harn (10 — 15 CC.) zur Trockne, vermischt mit 1 — 2 Grm. Platinschwamm und glüht gelinde, bis alle Kohle verbrannt ist; §. 53. 2. Den Rückstand kocht man mit Wasser aus, filtrirt und prüft wie folgt:

a) Ein Theilchen macht man mit Salzsäure sauer und setzt Chlorbaryum zu; ein entstehender weisser pulveriger Niederschlag zeigt Schwefelsäure.

b) Eine zweite Probe säuert man mit Salpetersäure an und setzt Silberlösung zu; ein entstehender weisser käsiger Niederschlag zeigt Chlor.

c) Eine dritte Probe versetzt man mit essigsaurem Natron, Essigsäure und einem Tropfen Eisenchloridlösung; ein gelblich weisser gelatinöser Niederschlag zeigt Phosphorsäure.

d) Den Rest der wässerigen Lösung verdampft man zur Trockne und glüht ein Theilchen der Salzmasse auf einem Platindraht in der inneren Löthrohrflamme; eine gelbe Färbung der äussersten Flammenspitze deutet auf Natron.

e) Die übrige nach d erhaltene Salzmasse löst man in einigen Tropfen Wasser und setzt Platinchlorid zu; ein gelber krystallinischer Niederschlag zeigt Kali an.

Enthält der wässerige Auszug der platinhaltigen Harnasche Kalk oder Magnesia, wovon man sich leicht durch eine Prüfung mit phosphorsaurem Natron und Ammon überzeugen kann, so müssen diese vor der Prüfung auf Kali und Natron nach den gewöhnlichen analytischen Methoden entfernt werden *(Fresenius qualitat. Analyse, 9. Aufl., §. 194)*. In den meisten Fällen jedoch reagirt der wässerige Auszug alkalisch und enthält keine Erden.

11. Den mit Wasser behandelten Rückstand von 10 erwärmt man mit Salzsäure, filtrirt, wäscht aus und prüft wie folgt:

a) Ein Theilchen der Lösung kocht man mit einem Tropfen Salpetersäure und setzt Schwefelcyankalium hinzu: eine entstehende rothe Färbung zeigt Eisen an.

b) Den Rest versetzt man mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und prüft mit oxalsaurem Ammon auf Kalk.

c) Man fällt allen Kalk heraus, filtrirt und setzt zum Filtrat Ammon; ein weisser krystallinischer Niederschlag zeigt die Gegenwart von Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia an.

Die meisten dieser Reactionen (10 und 11) kann man auch in dem ursprünglichen, nöthigenfalls filtrirten Harn vornehmen, jedoch treten sie in der Asche reiner und deutlicher hervor.

12. Auf einen etwaigen Jodgehalt prüft man am sichersten durch Destillation mit Schwefelsäure nach §. 65. C. Das erhaltene Destillat kann man auch nach Entfernung der schwefeligen Säure, anstatt mit Palladiumlösung §. 65 C., mit einigen Tropfen Stärkekleister und vorsichtigem Zusatz von Chlorwasser oder besser noch rother rauchender Salpetersäure auf Jod prüfen. Die geringsten Spuren von Jod werden sich durch die Bildung von blauem Jodamylum zu erkennen geben.

13. Zur Prüfung auf Phenylsäure bedarf man grosser Mengen; unter 50—60 Pfund Harn sollte man nicht in Arbeit nehmen. Operationen s. §. 7.

14. Essigsäure und Benzoesäure finden sich nur im alkalischen, gefaulten Harn. Man bedarf zur sicheren Erkennung 5—6 Pfund. Am meisten Benzoesäure findet sich im gegohrenen diabetischen Harn. Zu ihrer Abscheidung verfahre man genau nach §. 26 und §. 28 D.

15. Buttersäure kommt nur selten vor. Man verfahre nach §. 27, nehme aber ebenfalls wo möglich mehrere Pfund in Arbeit.

16. Inosit ist bis jetzt nur einmal im Harn bei Morbus Brightii gefunden. §. 21. D.

17. Leucin und Tyrosin fanden sich bei acuter Leberatrophie, Typhus etc. Wahrscheinlich enthält der Harn neben diesen Körpern dann auch Valeriansäure. Operationen zur Auffindung siehe §. 34. E.

B. Erkennung der Sedimente unter dem Microscop.

§. 77.

Will man das Sediment eines Harns untersuchen, so ist es zuvor nothwendig zu wissen, ob der fragliche Harn frisch gelassen ist, oder ob schon durch längeres Stehen die Veränderungen, die durch die Processe der Harngährung bedingt werden, eingetreten sind oder nicht. Man prüft alsdann ferner die Reaction, lässt darauf in einem verschlossenen Glase das Sediment sich vollkommen absetzen, giesst die überstehende, nach §. 75. zu untersuchende, Flüssigkeit ab und und bringt einen Tropfen des Sediments auf das Objectgläschen. Ist die Harnmenge nur gering, so giesst man sie in ein Champagnerglas, lässt stehen, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, nimmt diese darauf mit einem Heber weg und bringt jetzt von den in der Spitze des Glases sich gesammelthabenden Sediments einen Tropfen auf das Objectgläschen. Ist die Harnmenge aber grösser (von 24 Stunden), so lässt man zuerst in einem bedeckten Glase absitzen, zieht darauf die Flüssigkeit mit einem Heber ab, bringt den Rest in ein Champagnerglas, lässt wieder absitzen und verfährt wie vorhin. Der auf dem Objectgläschen befindliche Tropfen wird darauf mit einem Deckgläschen bedeckt und nun systematisch untersucht, indem man an der einen Seite beginnend das Object immer unter dem Mikroskop hin und herschiebt, bis alle Puncte desselben im Gesichtsfeld gewesen sind. Ist eine Probe untersucht, so nimmt man eine zweite etc.; es ist dabei räthlich, aus verschiedenen Schichten des Bodensatzes Proben zu nehmen, da manche Körper sich schneller zu Boden senken, als andere. — Wo möglich mache man die microscopische Untersuchung zweimal, zuerst möglichst schnell nach der Entleerung und dann, wenn der Harn bereits 24 Stunden gestanden hat. Oxalsaurer Kalk z. B. lässt sich meistens im frisch entleerten Harn nicht finden, sondern zeigt sich erst nach Verlauf einiger Stunden. — Mit den Vergrösserungen steige man von 50—80 bis zu 3—400 auf. — Hat man endlich den Harn zur Abscheidung des Sediments filtrirt, und letzteres durch Abschaben von dem Filter entfernt, so muss man sich wohl hüten, Papierfasern etc. nicht für Bestandtheile des Sediments zu halten. —

A. *Der Harn reagirt sauer.*

1. Das ganze Sediment ist amorph. Man erwärmt den Tropfen auf dem Objectgläschen.

a) Es erfolgt vollständige Lösung, so deutet dies auf die Anwesenheit harnsaurer Salze. Nach dem Erkalten setzt man einen Tropfen Salzsäure zu und lässt ¼—½ Stunde stehen; haben sich nach dieser Zeit rhombische Tafeln von Harnsäure gebildet, so ist der Beweis geliefert. *Taf. I, Fig. 2.*

In den meisten Fällen wird dieses Sediment saures harnsaures Natron sein. *Taf. II, Fig. 1 und 4., Taf. I, Fig. 3,* Man prüft chemisch nach §. 37.

b) Das Sediment löste sich beim Erwärmen nicht auf, wohl aber in Essigsäure ohne Brausen, so ist wahrscheinlich phosphorsaurer Kalk zugegen. Man überzeugt sich chemich nach §. 39.

c) Finden sich unter dem amorphen Sediment stark lichtbrechende, silberglänzende Tröpfchen, die in Aether löslich sind, so deuten diese auf Fett. §. 29.

2 Das Sediment enthält ausgebildete Krystalle.

a) Kleine glänzende, vollkommen durchsichtige, das Licht stark brechende Quadratoctaëder mit Briefcouvertform in Essigsäure unlöslich, sind oxalsaurer Kalk. *Taf I, Fig. 3., Taf. II, Fig, 4.* §. 38. (Vergrösserung 3—400.)

b) Vierseitige Tafeln oder sechsseitige Platten von rhombischem Habitus, aus denen oft durch Abrundung der stumpfen Winkel spindel- und fassförmige Krystalle entstehen, sind Harnsäure. Meistens sind diese Sedimente mehr oder weniger gefärbt. *Taf. I. Fig. 2 und 3., Taf. II, Fig. 4., Taf. III, Fig. 1.* §. 5. C.

Chemisch überzeugt man sich durch die Reaction von Murexid. §. 5. D. 5. und E.

Lassen etwaige Formen in Zweifel, so löst man das Sediment in einem Tropfen Natronlauge auf dem Objectgläschen, setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu und beobachtet die jetzt entstehenden Formen.

c) Reguläre sechsseitige Tafeln, die sich in Salzsäure und Ammon auflösen, beim Erhitzen verkohlen und verbrennen, und die mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge gekocht, eine Ausscheidung von Schwefelblei erzeugen, bestehen aus Cystin. §. 40. *Taf. III., Fig. 4.*

3. Das Sediment enthält organisirte Körper.

a) Gewundene Streifchen, welche aus reihenförmig geordneten, sehr feinen Pünctchen und Körnchen bestehen, sind Schleimgerinsel, oft begleitet von harnsaurem Natron. *Taf. II., Fig. 2.* §. 42.

Man hüte sich vor Verwechselung mit den sogenannten Harncylindern; siehe e. (§. 45.)

b) Kleine stark contrahirte und granulirte Körperchen, die sich meistens mit ihren Rändern zu grösseren panzerähnlichen Gruppen vereinigen, sind Schleimkörperchen. §. 42. *Taf. II., Fig. 3.*

c) Kreisrunde, schwach biconcave Scheiben, die meistens gelblich erscheinen, durch Essigsäure stark aufgebläht werden und mehr oder weniger schnell dadurch sich lösen, sind Blutkörperchen. *Taf. III., Fig. 1 und 2.*

Besonders achte man auf die aufgequollenen sphärischen, sowie auf verzerrte, eckige und gezackte Formen. §. 43.

d) Runde, blasse, matt granulirte Bläschen von verschiedener Grösse, die durch Essigsäure bedeutend aufquellen, ihre granulirte Oberfläche verlieren und oft Kerne von verschiedenen Formen und Gruppirungen erkennen lassen, sind Eiter. §. 44. *Taf. III., Fig. 3.* Es gelingt nicht, diese Körperchen chemisch oder microscopisch von den Schleimkörperchen zu unterscheiden.

e) Schlauchförmige Cylinder, oft besetzt mit Blut- und Eiterkörperchen, begleitet von Epithelialzellen und Schleimkörperchen, sind die sogenannten Harncylinder (Faserstoffgerinsel). §. 45. *Taf. I., Fig. 4, 5 und 6.*

f) Epithelialzellen in ihren verschiedenen Formen je nach ihrer Abstammung.

   aa) Epithelien der Blasenwand. Rundliche, längliche oder polygonale meist deutlich kernhaltige Zellen *Taf. I., Fig. 5. Taf. II.. Fig. 1.* (am rechten untern Rand.)

   bb) Epithelien der Ureteren, Nieren-Becken und Kelchen. Keulen- und spindelförmige, geschwänzte kernhaltige Zellen. *Taf. I., Fig. 4 und 6.*

g) Gährungs- und Fadenpilze bei anfangender saurer Harngährung begleiten die Sedimente von harnsaurem Natron, freier Harnsäure und oxalsaurem Kalk, finden sich aber besonders in diabetischem, in Gährung übergegangenem Harn. Die Gährungspilzchen bilden kleine kernhaltige Zellen, die sich durch Sprossenbildung vermehren und so einfache oder verzweigte Reihen bilden. *Taf. II., Fig. 1.*

2. *und 4.* — Fadenpilze (Penicillium glaucum, Dr. Hassal) *Vogel's Arch. d. Ver. f. gemeinsch. Arb. I. S. 148. London. med. Times Dec. 1852.)* zeigen sich bald nur in der Form von Sporen, bald entwickeln sie sich zu Fäden und zur Fruchtbildung *Funke. Taf. XIV, Fig. 4.*

h) Kurze feine Stäbchen, die sich lebhaft hin und her oder schlängelnd bewegen sind Vibrionen und werden ganz gewöhnlich im alkalischen Harn bei starker Vergrösserung gefunden.

i) Spermatozoiden erkennt man an der froschlarvenähnlichen Form. §. 46.

k) Krebsmasse. *Taf. III. Fig. 4 und 5.*

l) Sarcina ventriculi Goodsir. — Sehr selten. Die charakteristische Form lässt nicht leicht eine Verwechselung zu. *Funke Taf. VII, Fig. 4.*

B. *Der Harn ist alkalisch.*

1. Das Sediment enthält Krystalle.

a) Combinationen des rhombischen verticalen Prismas, die mit Sargdeckeln Achnlichkeit haben, dabei löslich in Essigsäure sind und beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickeln, sind phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. §. 39. 1. *Taf. II, Fig. 3 und 5.*

Sollte mit diesen oxalsaurer Kalk vorkommen, so behandelt man das Sediment auf dem Objectgläschen mit einem Tropfen Essigsäure; die Krystalle des Magnesiaphosphats werden sich lösen, während das Kalkoxalat mit Briefcouvertform zurückbleiben wird.

b) Kugelige undurchsichtige Massen, die eigenthümlich stechapfelartig mit hervortretenden feinen Spitzen erscheinen, aber auch drusenförmige Conglomerate, aus kleinen, keulenförmig gebogenen Körpern bestehend, sind harnsaures Ammoniak. §. 37. 2. *Taf. II, Fig. 5.*

2. Das Sediment enthält amorphe Massen.

In einem alkalischen Harn bestehen diese meistens nur aus phosphorsaurem Kalk. §. 39. 2.

3. Das Sediment enthält organisirte Körper.

Ausser Schleim-, Blut- und Eiterkörperchen etc. finden sich hier besonders Gährungs- und Fadenpilze, Infusorien und Conferven. §. 47.

Anhang.

Aufbewahrung der Harnsedimente.

Da es in vielen Fällen von Interesse sein kann Harnsedimente als microscopische Objecte aufzubewahren, so mag die folgende kurze Anleitung dazu hier noch ihren Platz finden. Vor allen Dingen ist es nöthig das Sediment von der Harnflüssigkeit zu befreien, da diese bald der Zersetzung unterworfen ist und namentlich organisirte Gebilde darin leicht zu Grunde gehen. Man lässt daher das Sediment in einem Champagnerglase absitzen, zieht den Harn mit einem Heber möglichst weit ab und wäscht es darauf 3 oder 4 mal durch Decantation mit derjenigen Aufbewahrungsflüssigkeit aus, in welcher man später dasselbe einschliessen will. Es stehen jetzt zwei Wege offen, entweder man giebt das ausgewaschene Sediment in ein kleines Fläschchen, füllt dieses mit der Aufbewahrungsflüssigkeit an und bezeichnet auf einer Etikette den Inhalt, oder auch man bringt das Sediment auf's Objectgläschen und bewahrt es unter einem Deckgläschen im luftdichten Verschluss als fertiges Präparat auf.

Von den verschiedenen zu diesem Zweck in Vorschlag gekommenen Aufbewahrungsflüssigkeiten eignen sich Glycerinlösung*) Kreosot- und Holzgeistlösung**), verdünnter Weingeist***) etc. für die verschiedenen Epithelien, Harncylinder, Eiter- und Schleimkörperchen, Pilzbildungen, Harnsäure, Urate, Kalkoxalat etc. am besten. Phosphorsaure Ammon-Magnesia aber bewahrt man besser in Wasser, dem etwas Ammon zugesetzt ist, auf. Für Cystin wählt man sehr verdünnte Essigsäure. — Krystallisirte Sedimente lassen sich end-

*) Glycerinlösung erhält man durch Verdünnen von käuflichem syrupdickem Glycerin mit gleichen Theilen Kampferwasser. — Eine vorzügliche Aufbewahrungsflüssigkeit.

**) Kreosot- und Holzgeistlösung erhält man auf folgende Weise: In einem Mörser mischt man 3 Drachmen Kreosot mit 6 Unzen Holzgeist, setzt so viel geschlemmte Kreide hinzu, dass das Ganze einen weichen Brei bildet, den man darauf unter stetigem Verreiben mit 64 Unzen Wasser verdünnt. Auch einige Stückchen Kampfer kann man noch hinzufügen, lässt dann das Gemisch in einem leicht bedeckten Glase 2 – 3 Wochen unter häufigem Umrühren stehen, giesst endlich die klare Flüssigkeit ab und bewahrt sie filtrirt in einem wohl verschlossenen Glase auf.

***) Rectificirter Weingeist wird mit seiner 2 — 8fachen Menge Wasser verdünnt. — Ist weniger geeignet für fertige microscopische Präparate, da es schwer ist, mit Weingeist einen absolut luftdichten Verschluss zu erzielen.

lich auch in Canadabalsam aufbewahren, sie müssen aber dann vorher auf's vollständigste abgewaschen und sorgfältig getrocknet sein. Dies Verfahren ist das einfachste: Man bringt das abgewaschene Sediment auf's Objectgläschen, lässt es in der Sonne oder neben Schwefelsäure vollkommen trocken werden, benetzt es jetzt zuerst mit einem Tropfen Terpentinöl und lässt diesen wieder grösstentheils verdunsten. Jetzt bringt man einen Tropfen Canadabalsam darauf, erwärmt gelinde, entfernt etwaige Luftblasen mit einer Nadel und bedeckt es nun mit einem etwas erwärmten Deckgläschen. Durch vorsichtiges Ausdrücken tritt der überschüssige Balsam aus, der nach einigen Tagen zu einem das Deckgläschen vollkommen haltenden Saume austrocknet. Zur Sicherheit überzieht man den Rand noch mit Asphaltfirniss, der käuflich bezogen und leicht mit einem Pinsel aufgetragen werden kann.

Zur Aufbewahrung in einer Flüssigkeit verfährt man auf folgende Weise: Von dem in der Aufbewahrungsflüssigkeit suspendirten Sediment bringt man einen Tropfen auf das Objectgläschen, schiebt mit Vorsicht ein zuvor angehauchtes Deckgläschen mit der Pipette darüber, dabei aber Sorge tragend, dass keine Luftbläschen mit eingeschlossen werden. Durch gelindes Aufdrücken entfernt man darauf die überschüssige Flüssigkeit, nimmt diese sorgfältig mit Filtrirpapier hinweg und legt das Präparat einige Minuten bei Seite, damit auch der letzte Rest der Flüssigkeit verdunstet. Hat man sich jetzt unter dem Microscop überzeugt, dass alles in Ordnung ist, so schreitet man zum luftdichten Verschluss. Zuerst befestigt man das Deckgläschen an den Objectträger durch einen Wachsverschluss. Den Docht eines dünnen Wachsstockes schärfe man meisselförmig zu, erwärme darauf an der Spirituslampe bis zum Schmelzen aber nie bis zum Brennen und fahre nun mit dem Dochte, dessen Schneide horizontal gehalten, rasch längs des Deckglasrandes hin. Ganze Tropfen dürfen dabei nicht abfallen, sondern das Wachs darf nur sparsam zufliessen; es soll die Hohlkehle zwischen Deckglas und Objectträger vollkommun ausfüllen, aber dabei darf der ganze Wachsrand nicht über 2 Mm. Breite besitzen. Bei einiger Uebung wird man es leicht dahin bringen, das Wachs auf diese Weise eben so sicher aufzutragen als wie eine aus einem Pinsel tretende Flüssigkeit. Ist der Wachsverschluss gelungen, so überzieht man denselben mit Asphaltfirniss, den man mit einem Pinsel leicht auftragen kann und zwar in der Art, dass er den Wachsverschluss nach beiden Gläschen hin um 2 Mm. überragt, so dass der ganze, das Präparat umfassende Rahmen etwa 6 Mm. breit ist. Beim Auftragen des Asphaltfirniss verfahre man mit Vorsicht, man sorge dass alle Ecken und Ränder gut bedeckt

sind, dass nicht irgendwo etwa ein Luftbläschen sich angelegt habe, wovon man sich am sichersten mit der Lupe überzeugt. Vor allen Dingen mache man diesen ersten Lacküberzug nicht zu dick, er erhärtet dann nur oberflächlich, bleibt in der Tiefe noch flüssig und zieht sich leicht unter das Deckgläschen, wodurch das Präparat verdirbt. Es sind mir viel Präparate auf diese Weise zu Grunde gegangen. Ist nach 24 Stunden die erste Lackschicht fest geworden, so streiche man eine zweite dickere darüber und das Präparat kann mit seiner Etikette versehen werden.

Die Objectträger wähle man 48 Mm. lang und 28 Mm. breit. Auf die beiden Enden kitte man mit Gummilösung oder Wasserglasfirniss Schutzleisten von 10 Mm. Breite die zugleich die Etiketten des Präparats tragen. Diese Schutzleisten sind sehr zu empfehlen, da beim Anfeinanderpacken der Präparate jetzt das Deckgläschen nie gefährdet ist. Die fertigen Präparate stelle man nie auf die Kante, sie werden dadurch leichter leck, sondern lege sie immer flach in Kästchen, die mit Tuch ausgelegt sind. — Das hier beschriebene Verfahren ist nicht allein für Harnsedimente, sondern auch für viele andere microscopische Präparate das gebräuchliche, ganz gründliche erschöpfende Anleitung dazu findet sich in Welker — Aufbewahrung microscopischer Objecte, Giessen 1856, sowie in Reinhard — Das Microscop und sein Gebrauch für den Arzt. Leipzig und Heidelberg 1857, Medicinische Hand-Bibliothek. *Bd. VII.*

II. Quantitative Untersuchung.

§. 78.

Hat man sich nach §. 76 und 77 ein genügendes qualitatives Bild des zu prüfenden Harns entworfen, so geht man an die quantitative Bestimmung der aufgefundenen Bestandtheile. Leider besitzen wir jedoch noch nicht für alle vorkommenden Körper einfache und sichere Methoden, daher wir uns mit der Bestimmung der hauptsächlichsten normalen wie abnormen begnügen müssen.

1. Bestimmung der in einer gewissen Zeit gelassenen Harnmenge. §. 50.

Man bestimmt entweder je nach dem beabsichtigten Zweck den Harn von 24 Stunden oder einer kürzeren Zeit. Angabe der Menge in Cubik-Centimeter. §. 50.

2. Bestimmung des spec. Gewichts. §. 51.

In den meisten Fällen kann die Bestimmung des spec. Gew. mit dem Urometer ausgeführt werden. §. 51. 1. Handelt es sich

aber um grössere Genauigkeit, so wählt man die Methode durch Wägung. §. 51. 2.

Die Angabe des gefundenen spec. Gew. wird vervollständigt durch gleichzeitige Angabe der Temperatur des Harns.

3. Bestimmung des Wassers und der Gesammtmenge der aufgelösten Stoffe. §. 52.

10—15 CC. Harn werden genau nach §. 52 in einem gewogenen Porzellantiegel im Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Luftbade bei 110° so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Nach Abzug des Tiegelgewichts bekommt man die Menge der aufgelöst gewesenen Körper, und subtrahirt man diese von dem Gewicht der genommenen Harnmenge, so ergibt sich der Wassergehalt des Harns.

Hat man eine grössere Luftpumpe zur Verfügung, so ist das Verdunsten unter dem Recipienten jedenfalls der ersten Methode vorzuziehen. §. 52. 2.

4. Bestimmung der feuerbeständigen Salze. §. 53.

Den nach 3 erhaltenen Rückstand mischt man mit 1—2 Grm. genau gewogenen Platinschwamms und erhitzt so lange gelinde, bis die organischen Massen vollkommen verbrannt sind, und der Rückstand eine hellgraue Farbe angenommen hat. §. 53. 2. Nach Abzug des Tiegels und des zugesetzten Platins bekommt man den Gehalt des Harns an feuerbeständigen Salzen.

Will man die Menge der in Wasser löslichen Körper von den unlöslichen getrennt bestimmen, so erhitzt man den platinhaltigen Rückstand mit Wasser zum Kochen, filtrirt ab, wäscht aus, verdampft den wässerigen Auszug in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glüht gelinde und wägt. Das erhaltene Gewicht der in Wasser löslichen Salze von der Gesammtmenge der gefundenen feuerbeständigen Körper subtrahirt, gibt als Differenz den Gehalt der in Wasser unlöslichen.

5. Bestimmung des Farbstoffs nach *Vogel*.

Man führt dieselbe genau nach §. 54 aus.

6. Bestimmungen des Chlors und Harnstoffs.

A. *Der Harn enthält kein Albumin.*

Man vermischt 50 CC. Harn mit 25 CC. der kalt gesättigten Lösung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt, §. 58. B. 4 und filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein nicht angefeuchtetes Filter ab.

Das erhaltene Filtrat theilt man in zwei Theile.

a) Einen Theil macht man mit verdünnter Salpetersäure ganz schwach sauer, misst mit einer Pipette 15 CC. ab, entsprechend 10 CC. Harn und versetzt so lange tropfenweise

aus einer *Mohr*'schen Pipette mit der titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis eine weissliche deutliche Trübung bleibend entstanden ist. — Jeder bis zu diesem Punct verbrauchte CC. der Quecksilberlösung entspricht 10 Milligrm. Kochsalz oder 6,065 Milligrm. Chlor.— Princip, Bereitung der Lösungen etc. s. §. 58.

b) Den zweiten Theil des Filtrats macht man nicht sauer, misst ebenfalls mit einer Pipette 15 CC. ab, = 10 CC. Harn und bestimmt darin den Harnstoff mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. §. 60. Dieselbe wird aus einer Pipette so lange zugesetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf einem Uhrglase mit kohlensaurem Natron gesättigt, eine deutlich gelbe Färbung giebt. Bleibt die Mischung hierbei weiss, so ist noch unverbundener Harnstoff zugegen, und der Zusatz der Quecksilberlösung muss vermehrt werden. — Durch einen zweiten neuen Versuch controlirt man das Resultat des ersten; jeder CC. der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 10 Milligrm. Harnstoff.

Princip, Bereitung der Lösungen etc. s. §. 60.

Correcturen,

aa. *Der Harn enthält mehr als 2 pCt. Harnstoff.*
Hat man auf 15 CC. der Harnmischung über 30 CC. der Quecksilberlösung verbraucht, so setzt man vor der Prüfung mit kohlensaurem Natron der Mischung die Hälfte der mehr als 30 CC. verbrauchten CC. Quecksilberlösung Wasser zu. §. 60. D. 1.

bb. *Der Harn enthält weniger als 2 pCt. Harnstoff.*
Hat man auf 15 CC. der Harnmischung weniger als 30 CC. der Quecksilberlösung gebraucht, so zieht man für je 5 CC., die man unter 30 CC. bedurfte, 0,1 CC. ab und berechnet den Rest auf Harnstoff. §. 60. D. 2.

cc. *Der Harn enthält 1—1½ pCt. Kochsalz.*

α) Man zieht von der Anzahl der verbrauchten CC. Quecksilberlösung 2 ab und berechnet den Rest auf Harnstoff. §. 60. D. 3.

β) Handelt es sich aber um absolut genaue Resultate, so muss das Chlor zuvor durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entfernt werden. Im Filtrat bestimmt man darauf, mit Berücksichtigung der durch die Silberlösung entstandenen Verdünnung (bb) den Harnstoff durch die Quecksilberlösung wie gewöhnlich. §. 60. D. 3.

dd) *Der Harn enthält kohlensaures Ammon.* §. 60. D. 5. b.

Von dem mit Barytlösung vollkommen ausgefällten Harn §. 60. C. unterwirft man ein bestimmtes Volum der Destillation und fängt das übergehende Ammoniak in einem bekannten Volum titrirter Schwefelsäure auf. §. 60. D. 5. b. Jeder CC. der gesättigten Säure entspricht 11,32 Milligrm. Ammoniak oder 20 Milligrm. Harnstoff.

In dem vom Ammonsalz befreiten Rückstande bestimmt man den unzersetzten Harnstoff wie gewöhnlich.

B. *Der Harn enthält Albumin.*

Man coagulirt das Albumin in einer bestimmten Menge durch Aufkochen, filtrirt, wäscht das Coagulum aus, vereinigt Filtrat und Waschwasser und bestimmt das Kochsalz und den Harnstoff nach Ausfällung der Phosphorsäure mit Barytlösung, wie gewöhnlich. §. 60. D. 4.

7. Bestimmung der Phosphorsäure. §. 61.

a. *Bestimmung der Gesammtmenge.*

50 CC. Harn versetzt man mit 10 CC. saurer essigsaurer Natronlösung und bestimmt darauf die Phosphorsäure mit einer titrirten Lösung von Eisenchlorid. Während des Zusetzens prüft man häufig, indem man einen Tropfen der Mischung auf ein zusammengelegtes Stückchen Filtrirpapier bringt, und dieses mit dem Glasstab gegen ein auf einer weissen Unterlage liegendes Papier, das mit einer Ferrocyankaliumlösung getränkt ist, drückt; entsteht nach einigen Secunden ein deutlich blauer Fleck, so ist der Versuch beendigt. Jeder CC. der verbrauchten Eisenlösung entspricht 10 Milligrm. Phosphorsäure §. 61. C. a.

b. *Bestimmung der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure.*

50 CC. Harn macht man mit Ammoniak alkalisch, filtrirt die Erdphosphate nach einigen Stunden ab, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt in dem gesammten Filtrat nach Zusatz von 10 CC. der essigsauren Natronlösung die Phosphorsäure wie in a.

Jeder CC. der verbrauchten Eisenlösung zeigt 10 Milligrm. Phosphorsäure an, die an Alkalien gebunden war. Die hier gefundene Menge von der zuerst bestimmten Gesammtquantität subtrahirt giebt als Differenz die an Erden gebundene Phosphorsäure. §. 61. C. b.

8) Bestimmung der freien Säure. §. 62.

50 CC. Harn versetzt man so lange tropfenweise mit einer auf reine Oxalsäure titrirten Aetznatronlauge, bis die saure

Reaction vollkommen verschwunden ist, und ein Tropfen, auf Lacmuspapier gebracht, weder das blaue röthet, noch das rothe bläuet. — Jeder CC. der verbrauchten Natronlauge entspricht 10 Milligrm. Oxalsäure.

9. Bestimmung der Schwefelsäure. §. 63.

100 CC. Harn erhitzt man nach Zusatz von 20—30 Tropfen Salzsäure zum Sieden und setzt so lange tropfenweise eine titrirte Chlorbaryumlösung zu, von der jeder CC. 10 Milligrm. Schwefelsäure anzeigt, bis in einer abfiltrirten Probe ein Ueberschuss von Baryt durch schwefelsaures Kali angezeigt wird. — Haben wir bis zu diesem Punkt 12 CC. verbraucht, bei 11 CC. aber noch keine Reaction mit schwefelsaurem Kali bekommen, so liegt der wahre Gehalt zwischen 11 und 12 CC. Zu einer neuen Quantität setzt man nun sogleich 11 CC. der ersten Chlorbaryumlösung, erhitzt zum Kochen und führt die Bestimmung genau nach §. 63. mit einer Barytlösung, von der jeder CC. nur 1 Milligrm. Schwefelsäure entspricht, zu Ende.

10. Bestimmung des Zuckers. §. 64.

Zu dieser Bestimmung muss der Harn so verdünnt werden, dass er höchstens 1% Zucker enthält. Man misst darauf 10 CC. der titrirten Kupferlösung ab, verdünnt mit 40 CC. Wasser und setzt so lange von dem verdünnten Harn zu, bis alles Kupfer grade reducirt ist, und eine filtrirte Probe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Schwefelwasserstoff keine Trübung mehr erleidet. — In den meisten Fällen wird man eine entsprechende Verdünnung durch Vermischen von 5 CC. diabetischen Harns mit 95 CC. Wasser bekommen. Jedoch muss sich dies nach dem grösseren oder geringeren Zuckergehalt des fraglichen Harns richten.

Das bis zur vollständigen Reduction verbrauchte Volum des Harns enthält genau 50 Milligrm. Harnzucker. Haben wir nun den Harn vor der Prüfung mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt, so müssen wir $20 \times 5 = 100$ dividiren durch die Anzahl der verbrauchten CC., um den Procentgehalt des Harns an Zucker zu bekommen. §. 64. C.

Modification durch die Gegenwart des Albumins, siehe ebendaselbst. §. 64. C.

11. Bestimmung des Albumins. §. 68.

50 oder 100 CC. Harn erhitzt man in einem Kolben unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure zum Kochen, filtrirt das coagulirte Albumin auf einem gewogenen Filter ab, wäscht aus, trocknet anhaltend bei 110—115° im Luftbade und wägt.

12. Bestimmung der Harnsäure. §. 67.

a) *Durch Ausfällen mit Salzsäure.*

200 CC. Harn versetzt man mit 5 CC. Salzsäure von 1.11 spec. Gew., lässt bedeckt 24—36 Stunden, bei einer Temperatur von 10—20°, am besten im Keller, stehen (in den meisten Fällen sind 24 Stunden hinreichend), hebt darauf die Flüssigkeit mit einem Heber ab und bringt zuletzt die Krystalle auf ein kleines, getrocknetes und gewogenes Filter. Nach dem Auswaschen (die ablaufenden Tropfen dürfen nicht mehr sauer reagiren) trocknet man bei 100° und wägt. §. 67. A.

Ist der Harn sehr verdünnt oder arm an Harnsäure, so verdunstet man 200 CC. vor dem Zusatz der Salzsäure bis auf 50 CC.

Waschwasser und Filtrat werden darauf genau gemessen und für je 26 CC. bei 10° C., oder für je 17,5 CC. bei 20° C. 1 Milligrm. aufgelöst gebliebener Harnsäure in Rechnung gebracht. Die so berechnete Menge wird der direct gefundenen hinzuaddirt.

b) *Bestimmung im Rückstande.*

20 CC. Harn verdunstet man im Wasserbade bis zum Syrup, extrahirt mit Alkohol, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, filtrirt die ausgeschiedene Harnsäure auf einem getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. §. 67. B. (Ich gebe entschieden der ersten Methode den Vorzug.)

c) Modificationen durch die Gegenwart des Albumins. §. 67. C.

13. Bestimmung des Kalks.

200 CC. Harn versetzt man mit Ammon, löst den entstandenen Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure, und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon. Nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, zieht man sie mit einem Heber ab, sammelt den oxalsauren Kalk auf einem Filter, wäscht aus, glüht und titrirt mit Salzsäure und Natronlauge genau nach §. 69. C. 1 CC. gesättigter Salzsäure entspricht 10 Milligramm CaO., oder 18,49 Milligramm 3 CaO., PO_5.

Methode von *Vogel*. §. 69. III.

14. Bestimmung der Magnesia.

a) Die in 13 erhaltene Flüssigkeit vereinigt man mit dem Waschwasser und fällt die Magnesia mit Ammon als phosphorsaure Ammon-Magnesia. Nach 12 Stunden zieht man die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, sammelt

den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus, glüht und wägt. §. 69. II. 1. Oder man löst die phosphorsaure Ammon-Magnesia in Essigsäure und bestimmt die Magnesia durch Titrirung der im Niederschlag enthaltenen Phosphorsäure nach §. 69. II. 3.

b) 200 CC. Harn fällt man mit Ammon, sammelt nach einigen Stunden die ausgeschiedenen Erdphosphate auf einem Filter, wäscht aus, trocknet und glüht genau nach §. 69. II. 2. Die Menge des gefundenen phosphorsauren Kalks von der hier gefundenen Menge der gesammten Erdphosphate, subtrahirt, giebt als Rest die vorhanden gewesene Menge phosphorsaurer Magnesia (2 MgO., PO_5). — Ich ziehe diesen zweiten Weg dem unter a beschriebenen vor. Die schlechtesten Resultate giebt die Titrirung der Magnesia nach §. 69. II. 3.

15. Bestimmung des Ammoniaks.
20 CC. Harn bringt man mit Kalkmilch in den §. 70. C. beschriebenen und abgebildeten Apparat neben ein bestimmtes Volum titrirter Schwefelsäure, und titrirt den nicht gesättigten Theil der Säure nach 48 Stunden mit Natronlauge von bekanntem Gehalt zurück. §. 70. C.

16. Bestimmung des Eisens.
200 CC. Harn verdampft man zur Trockne, glüht unter Zusatz von salpetersaurem Ammon, bis alle Kohle verbrannt ist, löst in Salzsäure, reducirt das gebildete Eisenoxyd durch Kochen mit schwefligsaurem Natron, lässt erkalten, verdünnt auf 60 CC., und bestimmt das vorhandene Eisen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, deren Wirkungswerth mit einer Oxalsäure- oder Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt unmittelbar vor der Prüfung festgestellt ist. §. 66.

17. Bestimmung des Kali und Natron.
Man verfährt genau nach §. 71.

18. Bestimmung des Fettes.
Man verfährt genau nach §. 72.

19. Bestimmung der freien Kohlensäure.
Man verfährt genau nach §. 73.

20. Bestimmung des Jod's.
Man verfährt genau nach §. 65.

21. Bestimmung des gesammten im Harn enthaltenen Stickstoffs. §. 74.

III. Practische Anleitung zur approximativen Schätzung.

§. 79.

Obgleich wir durch die verschiedenen Titrirmethoden in den Stand gesetzt sind, uns mit grosser Schnelligkeit sichere Auskunft über die vorhandene Quantität sehr vieler Harnbestandtheile zu geben, so können doch Fälle eintreten, in denen es einem practischen Arzte genügt, schnell zu entscheiden, ob ein fraglicher Harn mehr oder weniger von einem Bestandtheile enthält als ein zu einer anderen Zeit gelassener Urin. — Da es aber nicht nöthig ist, für jeden Harnbestandtheil eine specielle Anleitung zu seiner approximativen Schätzung zu geben, so mögen die zwei von *Beneke* benutzten Methoden als Anhaltspunkte für die anderen hier dienen. *(Beneke, „Zur Physiologie und Pathologie des phosphorsauren und oxalsauren Kalks.“ Göttingen 1850).*

1. *Schätzung der Erdphosphate nach Beneke.*

Die Erdphosphate werden bekanntlich im Harn durch die freie Säure desselben in Auflösung gehalten und scheiden sich aus, sobald der Harn alkalisch wird. Sättigt man daher durch irgend ein Alkali die freie Säure des Harns, so wird man, sobald der Harn Erdphosphate enthält, ein Präcipitat bekommen. Je nach der aufgelösten Menge der phosphorsauren Erden wird nun entweder gar keine, oder nur eine sehr schwache Trübung, bald ein geringer, bald ein starker Niederschlag entstehen; Verschiedenheiten, die wohl characteristisch genug sind, um daraus einen approximativen Schluss auf die vorhandene Quantität machen zu können. Bedient man sich zu solchen Bestimmungen immer Gläschen von ein und demselben Durchmesser, und die bis zu einer Marke genau 15—20 CC. fassen, so lassen sich nach der grossen Anzahl von Versuchen, die *Beneke* anstellte, bald ziemlich bestimmte Grade der entstehenden Trübung oder des Niederschlags unterscheiden. Entwirft man sich nun zuerst für die entstehenden Trübungsgrade eine Scala, ermittelt man zweitens durch genaue Analysen die wirkliche, einer jeden Stufe der Scala entsprechende Menge, so sind alle Bedingungen zur Anstellung derartiger Versuche gegeben.

Zur Schätzung der Erdphosphate sind von *Beneke* sieben Trübungsgrade unterschieden, deren entsprechende Menge er nach der §. 69 angegebenen Methode bestimmte.

Beneke bezeichnet mit

1. 0 einen Harn; der in einem Probegläschen gekocht und nach Zusatz von 5, 10—15 Tropfen einer Sodalösung (1 Th. Soda in 12 Th. Wasser) keine Trübung erkennen liess, sondern so klar blieb, wie zuvor;



2. mit $\frac{1}{2}$ einen Harn, der bei derselben Behandlung eine leichte Opalescenz zeigte;

3. mit 1 einen Harn, der, auf gleiche Weise behandelt, eine starke Opalescenz, jedoch von der Art darbot, dass Gegenstände, welche sich hinter dem Gläschen befanden; wie z. B. die Rahmen und Leisten eines Fensters, noch erkannt werden konnten;

4. mit $1\frac{1}{2}$ einen Harn, welche nach Zusatz der Sodalösung einen so starken Grad einer noch etwas opalescirenden Trübung zeigte, dass ein hinter dem Gläschen befindlicher Gegenstand kaum mehr erkannt werden konnte;

5. mit 2 einen Harn, der sofort stark getrübt wurde und nicht mehr opalescirte;

6. mit $2\frac{1}{2}$ einen Harn, der wenige Secunden nach dem Zusatz der Soda ein beträchtliches Präcipitat von Erdphosphaten lieferte;

7. mit 3 einen Harn, der sogleich ein starkes Präcipitat bildete;

8. mit 3—4 endlich einen Harn, der die grössten Quantitäten von Erdphosphaten sofort nach Zusatz der Soda ausschied.

Es ist leicht einzusehen, dass man bei häufiger Wiederholung derartiger Untersuchungen mit den verschiedenen Trübungsgraden bald so vertraut wird, dass man sie leicht in die Scala einzureihen weiss; treten jedoch Fälle ein, in denen die entstandenen Erscheinungen nicht passend mit einer der angegebenen Zahlen bezeichnet werden können, so wird man diese einfach mit $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $1\frac{1}{4}$, $1\frac{1}{3}$ etc. treffend genug andeuten.

Kommen alkalische Harne vor, so vertheilt man ein etwa schon vorhandenes Sediment von Erdphosphaten gleichmässig, kocht alsdann einen Theil des Harns und setzt nun, je nachdem die alkalische Reaction schwach oder stark ist, wenig oder gar keine Sodalösung zu. Enthält ein Harn aber Albumin, so coagulirt man dieses durch Kochen, filtrirt und prüft dann das Filtrat auf Phosphate.

Eür die angeführte Scala hat *Beneke* durch genauere Analysen folgende entsprechende Werthe für eine Unze Harn gefunden.

Ein	mit	0	bezeichneter Harn	enth.	nahezu	0,100-0,150	Gr.	Erdphosphate
„	„	$\frac{1}{2}$	„	„	„	0,250-0,300	„	„
„	„	1	„	„	„	0,400-0,450	„	„
„	„	$1\frac{1}{2}$	„	„	„	0,550-0,600	„	„
„	„	2	„	„	„	0,700-0,750	„	„
„	„	$2\frac{1}{2}$	„	„	„	0,850-0,900	„	„
„	„	3	„	„	„	1,000-1,050	„	„
„	„	3—4	„	„	„	1,000-1,300	„	„

Hieraus lässt sich nun leicht ungefähr berechnen, wie viel phosphorsaure Erden in 24 Stunden im Harn entleert werden.

2. *Schätzung des oxalsauren Kalks nach Beneke.*

Zur ungefähren quantitativen Bestimmung des oxalsauren Kalks hat *Beneke* sich einer ähnlichen Methode wie die vorhergehende bedient, die in der Kürze folgende ist: Um einen Harn auf oxalsauren Kalk zu prüfen, ist es nothwendig, jedesmal eine Portion des zu untersuchenden Harns in einem Probirgläschen 24 Stunden stehen zu lassen. Hat sich nach dieser Zeit in dem untern Theile des Gläschens ein Sediment gebildet, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und untersucht einen der letzten Tropfen unter dem Microscop. Diese Prüfung unterlasse man auch selbst dann nicht, wenn keine deutliche Trübung in der Probe zu bemerken ist. Findet sich hierbei zugleich ein Sediment von harnsauren Salzen, so erwärmt man den Tropfen auf dem Objectgläschen und bringt diese dadurch in Lösung, phosphorsauren Kalk jedoch entfernt man durch einen Tropfen Essigsäure, und nun wird der oxalsaure Kalk in den meisten Fällen allein zurückbleiben. Operirt man auf diese Weise und schüttet man immer nur einen Tropfen von dem zu untersuchenden Sedimente auf das Objectgläschen, bedeckt ferner den Tropfen mit einem dünnen Glasplättchen, so wird man alsbald im Stande sein, über die Quantität des vorhandenen oxalsauren Kalks zu entscheiden.

Der bessern Uebersicht wegen hat *Beneke* auch hier die verschiedenen Quantitäten mit Zahlen bezeichnet.

Ein	mit	0	bezeichneter	Harn	enthält	keinen	oxalsauren	Kalk.
„	„	½	„	„	„	äusserst wenig	„	„
„	„	1	„	„	„	wenig	„	„
„	„	1½	„	„	„	mässig viel	„	„
„	„	2	„	„	„	ziemlich wiel	„	„
„	„	2½	„	„	„	viel	„	„
„	„	3	„	„	„	sehr viel	„	„
„	„	3—4	„	„	„	ausnehmend viel	„	„

Da, wie leicht einzusehen ist, ein Jeder sich derartige Scalen selbst entwerfen muss, so begnüge ich mich damit, diese beiden Methoden von *Beneke* angeführt zu haben, nach denen man sich leicht ähnliche für das Albumin, die Harnsäure, Schwefelsäure etc. einrichten kann.

Analytische Belege.

I. Zur Chlorbestimmung. §. 58.

Die vergleichenden Analysen wurden nach folgenden Methoden ausgeführt.

A. Titrirung nach *Liebig* mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. §. 58.

B. Titrirung nach *Mohr* mit salpetersaurem Silberoxyd im neutralen Harn unter Zusatz von chromsaurem Kali. §. 58. II.

C. Titrirung mit Silberlösung in dem mit Barytlösung ausgefällten und mit Salpetersäure angesäuerten Harn. §. 58. II.

D. Gewichtsanalytisch. — Der mit Salpetersäure angesäuerte Harn wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, die Masse mit heissem Wasser ausgezogen, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert und darauf zum zweiten Mal mit Silberlösung gefällt. — Das erhaltene Chlorsilber wurde nach bekannter Methode im halbgeschmolzenen Zustande gewogen. —

E. Der Harn wurde genau nach D mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag durch Glühen mit Natronkali reducirt, die Masse mit Wasser ausgezogen, das Filtrat genau mit Salpetersäure neutralisirt und darauf in dieser Lösung das Chlor maassanalytisch nach *Mohr* durch Titrirung mit Silberlösung unter Zusatz von chromsaurem Kali bestimmt.

Die nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle:

10 CC. Harn ergaben Chlornatrium:

	A.	B.	C.	D.	E.	
I.	0,153	0,174	—	0,155 0,154	—	
II.	0,1346	0,158	—	0,137	—	
III.	0,0904	0,106	—	0,0909 0,0902	0,0905 0,0905	(Kerner.)
IV.	0,0721	0,0877	0,0742	—	0,0719 0,0720	

Es ergiebt sich hieraus, dass bei sorgfältiger Ausführung die Methode (A) nach *Liebig* der gewichtsanalytischen (D) am nächsten steht. Es folgt dann die Titrirung mit Silberlösung in dem zuvor mit Barytlösung ausgefällten Harn (C). Sehr genaue Resultate liefert endlich die Methode (E). Am wenigsten mit der Gewichtsanalyse übereinstimmend sind aber die Resultate der directen Titrirung des neutralen Harns mit Silberlösung unter Zusatz von chromsaurem Kali nach *Mohr* (B). — Die Gründe dieser Abweichungen sind §. 58. II. angegeben.

II. Zur Phosphorsäurebestimmung. §. 61.

Zur genauen Feststellung des Eisengehalts der Eisenchloridlösung wurden je 10 CC. derselben mit Ammon gefällt etc.

So wurden erhalten:

a) 0,1125 Grm.
b) 0,1141 Grm. } $Fe_2\ O_3$.

In 10 CC. Mittel 0,1133 Grm. $Fe_2\ O_3$. = 0,07931 Grm. Fe.

Anderseits wurde eine Lösung von phosphorsaurem Natron verwendet, die in 10 CC. 0,1185 Grm. PO_5 enthielt.

Zu 10 CC. dieser Lösung (nicht weiter verdünnt) wurden nach Zusatz von 10 CC. der essigsauren Natronlösung, 11,5 CC. Eisenchloridlösung verbraucht, und entspricht somit der entstandene Niederschlag der Zusammensetzung $Fe_2\ O_3$. PO_5, denn

1 Aeq. $Fe_2\ O_3$: 1 Aeq. PO_5 = $Fe_2\ O_3$ in 11,5 CC. der Lösung.

80 = 71,36 = 0,130295 : x.

x = 0,1163 Grm. PO_5.

Zur Herstellung einer dem Harn ähnlichen verdünnten Phosphorsäurelösung, wurden 10 CC. obiger Lösung von phosphorsaurem Natron mit 50 CC. Wasser und 10 CC. essigsaurer Natronlösung versetzt.

Jetzt wurden bis zur eben beginnenden Reaction verbraucht:

12 CC. Eisenchloridlösung
12,3 „ „
12,5 „ „

und bis zu einer sehr deutlichen, ziemlich starken Blaufärbung

12,7 CC. Eisenchloridlösung
13,3 „ „
13,5 „ „

Bei dieser Verdünnung mussten also bis zur Hervorbringung einer eben beginnenden Reaction überschüssig (mehr als 1 Aeq. $Fe_2\ O_3$ auf 1 Aeq. PO_5 entsprechend) zugesetzt werden:

a) 0,3 CC. $Fe_2\ Cl_3$lösung; entsprechend 0,003399 Grm. $Fe_2\ O_3$.
b) 0,6 „ „ ; „ 0,006798 „ „
c) 0,8 „ „ ; „ 0,009064 „ „

somit wurde Phosphorsäure zuviel gefunden:

a) PO_5 = 0,00303 Grm.
b) „ = 0,00606 „
c) „ = 0,00808 „

Bis zum Eintritt einer stärkeren, deutlich blauen Reaction musste überschüssig zugesetzt werden:

a) 1 CC. Fe_2Cl_3lösung; entsprechend 0,01133 Grm. Fe_2O_3 = 0,01011 Grm. PO_5.

b) 1,6 CC. Fe_2Cl_3 „ ; „ 0,01873 „ „ = 0,01671 Grm. PO_5.

c) 1,8 CC. Fe_2Cl_3 „ ; „ 0,02039 „ „ = 0,01818 Grm. PO_5.

Im Durchschnitt wurden also auf 50 CC. verdünnter (dem Harn nahe stehender) Phosphorsäurelösung 1,5 CC. Eisenchloridlösung überschüssig zugesetzt. Der Fehler beträgt also, wenn man die nach *Breed's* Vorschrift bereitete Eisenchloridlösung benutzt, auf 50 CC. Harn 10—15 Milligrm. PO_5, die mehr gefunden werden. Wendet man aber eine Eisenchloridlösung an, deren Wirkungswerth man mit einer verdünnten, dem Harn ähnlichen, Phosphorsäurelösung festgestellt hat, so lässt sich dieser Fehler sehr verringern.

Obige Versuche wurden auf meinem Wunsch von meinem Freunde Herrn *Remy* ausgeführt.

III. Zur Zuckerbestimmung. §. 64.

0,4 Grm. reiner Fruchtzucker wurde in 20 CC. Harn gelöst und auf 100 CC. verdünnt; der Harn enthielt also 2° Zucker. Zur Reduction von 10 CC. der Kupferlösung wurden 12,3 CC. verbraucht. Es wurden also gefunden

$$\frac{5 \times 5}{12,3} = 2,03\%$$

0,6 Grm. Fruchtzucker wurden in 20 CC. Harn gelöst und auf 100 CC. verdünnt; der Harn enthielt also 3% Zucker. Zur Reduction von 10 CC. der Kupferlösung wurden 8,4 CC. verbraucht. Es wurden also gefunden

$$\frac{5 \times 5}{8,4} = 2,97\%$$

2 Grm. Fruchtzucker wurden in 20 CC. Harn gelöst und auf 400 CC. verdünnt; der Harn enthielt also 10% Zucker. Zur Reduction von 10 CC, der Kupferlösung wurden 10,5 CC. verbraucht. Es wurden also gefunden

$$\frac{20 \times 5}{10,5} = 9,5\%.$$

IV. Zur Harnsäurebestimmung §. 67.

Je 200 CC. einer Harnsäurelösung von bekanntem Gehalt wurden bei 10—12° C. mit 5 CC. einer Salzsäure von 1,11 Spec. Gew. gefällt. Es wurden durchschnittlich 7—10% Harnsäure zu wenig gefunden, die in der Flüssigkeit gelöst blieben. Im Mittel von 10 Versuchen, die bei derselben Temperatur und bei dem gleichen Säuregehalt der Mischung ausgeführt wurden, zeigte sich

darauf durch Messung des Filtrats und Waschwassers, dass in je 26 CC. desselben etwa 1 Milligrm. Harnsäure gelöst blieb.

Mit zu Grundelegung dieses Resultates wurden darauf folgende Bestimmungen ausgeführt:

a) 200 CC. Harn gaben 0,0572 Grm. Harnsäure. Filtrat und Waschwasser bei 5 CC. Salzsäure und 10—12° C = 270 CC.

b) 200 CC. desselben Harns gaben 0,0567 Grm. Harnsäure. — Filtrat etc. = 265 CC.

Corrigirt ergiebt sich demnach der Gehalt dieses Harns an Harnsäure:

a) direct gefunden 0,0572 Grm. — Corrigirt 0,0676.
b) direct gefunden 0,0567 Grm. — Corrigirt 0,0669.
Mittel . . 0,06725.

c) 200 CC. desselben Harns mit 0,1167 Grm. Harnsäure versetzt gaben 0,174 Grm. Harnsäure. — Filtrat etc. = 280 CC. (12° C.)

d) 200 CC. desselben Harns mit 0,1148 Grm. Harnsäure gaben 0,1684 Grm. Harnsäure. — Filtrat etc. = 295 CC. (12° C.)

Corrigirt ergiebt sich:

für a) 0,1848 Grm. Harnsäure.
— 0,0672 Grm., die der Harn enthielt.
0,1176 Grm. Harnsäure statt der zugesetzten 0,1167 Grm.

für b) 0,1797 Grm.
— 0,0672 Grm., die der Harn enthielt.
0,1125 Grm. Harnsäure statt der zugesetzten 0,1148 Grm.

Bei einem weiteren, auf gleiche Weise ausgeführten Versuch, wurden bei einer Temperatur von 12° C. 0,0549 Grm. statt der zugesetzten 0,0543 Grm. gefunden.

Mit zunehmender Temperatur steigt natürlich die Löslichkeit der Harnsäure in der sauren Flüssigkeit sogleich. Im Mittel von 6 Bestimmungen, die bei demselben Säuregehalt, aber bei einer Temperatur von 20° C. ausgeführt wurden, konnten mit Zugrundlegung der früheren Correctur (26 CC. Flüssigkeit = 1 Milligrm. Harnsäure) nur 96,6% der angewandten Harnsäure wieder gefunden werden. Eine grössere Versuchsweise zeigte, dass im Mittel bei einer Temperatur von 20° C. und demselben Säuregehalt (200 CC. Flüssigkeit 5 CC. Salzsäure von 1,11 spec. Gew.) 17,5 CC des Filtrats 1 Milligrm. Harnsäure in Lösung halten. Folgende Bestimmungen mögen hier noch ihren Platz finden:

Temperatur 20° C. — 17,5 CC. Filtrat = 1 Milligrm. Harnsäure.



Angewandte Harnsäure.	Direct gefundene Menge.	Filtrat und Waschwasser.	Corrigirte Menge.
0,1651 Grm.	0,1466 Grm.	330 CC.	0,1647 Grm.
0,2375 „	0,2215 „	280 CC.	0,2375 „
0,2375 „	0,2203 „	275 CC.	0,2360 „
0,2375 „	0,2180 „	300 CC.	0,2351 „
0,1900 „	0,1746 „	280 CC.	0,1906 „
0,2228 „	0,2080 „	305 CC.	0,2254 „

V. Zur Albuminbestimmung. §. 68.

Es wurden Doppel-Analysen in klar filtrirtem mit Albuminlösung versetztem Harn auf gewichtsanalytischem Wege mit möglichster Sorgfalt ausgeführt.

1) a. 100 CC. gaben 1,130 Grm. Albumin bei 100° getrocknet.
   b. 100 CC. „ 1,107 „ „
2) a. 100 CC. „ 0,624 „ „
   b. 100 CC. „ 0,616 „ „
3) a. 100 CC. „ 0,600 „ „
   b. 100 CC. „ 0,588 „ „

VI. Zur Kalkbestimmung. §. 69.

0,222 Grm. phosphorsaurer Kalk wurde nach §. 69. 1. in kohlensauren übergeführt und darauf in 20 CC. Salzsäure gelöst, von der 1 CC. 10 Milligrm. CaO entsprach. Zum Zurücktitriren wurden 10,2 CC. gleichwerthiger Natronlauge verbraucht; es waren also durch den Kalk gesättigt $20 - 10,2 = 9,8$ CC. Salzsäure.

Die 0,222 Grm. phosphorsaurer Kalk enthielten demnach 0,098 Grm. Kalk $= 44,14\%$ CaO. Die Gewichtsbestimmung gab $44,20\%$ CaO.

Je 100 CC. desselben Harns nach dieser Methode behandelt gaben einen Prozentgehalt von 0,0420 und 0,0423 Kalk.

VII. Zur Ammonbestimmung. §. 70.

Die zu diesen Versuchen benutzte Schwefelsäure enthielt in 10 CC. 0,5304 Grm. SO_3, entsprechend 0,22542 Grm. NH_3. Zur Sättigung von 10 CC. wurden 22,1 CC. Natronlauge verbraucht; 1 CC. Natronlauge entsprach also $\frac{0,22542}{22,1} = 0,0102$ Grm. NH_3.

1. 10 CC. frischer Harn wurde direct mit Kalkmilch behandelt. Nach 48 Stunden entsprach das entwickelte NH_3 0,8 CC. Natronlauge. Der Harn enthielt also 0,081 p. C. NH_3.

2. 40 CC. desselben Harns wurden mit 40 CC. einer Mischung von Bleizuckerlösung und Bleiessig von den Farb- und Extractivstoffen befreit. 20 CC. des wasserklaren Filtrats, entsprechend 10 CC. Harn, hatten nach 48 Stunden dieselbe Menge NH_3 entwickelt; es waren 0,8 CC. Natronlauge gesättigt.

Nach ferneren 48 Stunden hatten beide Proben nicht die geringsten Mengen NH_3 mehr ausgegeben.

3. 10 CC. desselben Harns wurden 0,2343 Grm. bei 100° getrockneter Salmiak zugesetzt. Nach Beendigung des Versuchs wurden zur Sättigung der 10 CC. Schwefelsäure 14,1 CC. Natronlauge verbraucht. Das entwickelte NH_3 entsprach also 22,1—14,1=8 CC. Natronlauge.

Die 10 CC. Harn allein entsprachen 0,8 CC. Natronlauge; es bleibt also für den zugesetzten Salmiak 8,0—0,8=7,2 CC. Natronlauge. 7,2 CC. Natronlauge entsprechen $(7,2 \times 0,0102) = 0,07344$ Grm. NH_3 und dieses $(17 : 53,64 = 0,007344 : x) = 0,2309$ Grm. Salmiak. Für die zugesetzten 0,2343 Grm. wurden also 02309 Grm. wiedergefunden.

4. 10 CC. eines anderen Harns wurden direct mit Kalkmilch behandelt. Das entbundene NH_3 entsprach 1,25 CC. Natronlauge. Der Harn enthielt also 0,1275% NH_3.

Nach ferneren 48 Stunden war kein NH_3 mehr entwickelt.

5. 10 CC. desselben Harns wurden mit 0,1744 Grm. Salmiak versetzt. Nach Beendigung des Versuchs wurden zur Sättigung der 10 CC. SO_3 15,4 CC. Natronlauge verbraucht. Das entwickelte NH_3 entsprach also 22,1 — 15,4 = 6,7 CC. Natronlauge. Die 10 CC. Harn allein entsprachen 1,25 CC., bleibt also für den zugesetzten Salmiak 6,7 — 1,25=5,45 CC. Natronlauge. 5,45 CC. entsprechen $(5,4 \times 0,0102) = 0,05559$ Grm. NH_3 und dieses 0,1747 Grm. Salmiak. — Für 0,1744 Grm. wurden also 0,1747 Grm. Salmiak wiedergefunden.

ZWEITER THEIL.

Die Semiotik des menschlichen Urines, oder Würdigung und Bedeutung der Veränderungen dieser Flüssigkeit, nebst einer Anleitung zur Untersuchung der Harnsteine und anderer Harnconcretionen, mit besonderer Rücksicht auf die Zwecke des praktischen Arztes,

von

JULIUS VOGEL.

Einleitung.

Die Betrachtung und Untersuchung des Urines galt seit den ältesten Zeiten für ein wichtiges Hülfsmittel zur Erkennung und Beurtheilung von Krankheitszuständen. Doch blieb in der That so lange, als die chemische und mikroskopische Untersuchung noch nicht ausgebildet waren, der eigentliche Werth dieses Hülfsmittels für die Wissenschaft ein sehr geringer, und die Urinbeschauung, von Charlatans vielfach zu Täuschungen des unwissenden Publikums gemissbraucht, kam dadurch eine Zeit lang bei wissenschaftlichen Aerzten sowohl als beim gebildeten Theil des Publikums in Misskredit*). Erst mit der Vervollkommnung der organischen Chemie und dem Allgemeinerwerden mikroskopischer Untersuchungen konnte auch die Uroskopie wieder einen wissenschaftlichen Charakter annehmen; und gegenwärtig zweifelt wohl kein in solchen Fragen Stimmberechtigter daran, dass sie einen wichtigen und wesentlichen Theil der ärztlichen Semiotik und Diagnostik zu bilden berechtigt ist. Gerade in den letzten Jahren haben die Hülfswissenschaften, auf welche sie sich stützen

*) Leider droht diese von Charlatans geübte Art der Urinbeschauung in neuester Zeit wieder sehr in Aufnahme zu kommen. Verf. hatte kürzlich Gelegenheit, sich zu überzeugen, wie einer in weiten Kreisen berühmt gewordenen Urinbeschauerin täglich Dutzende von Urinproben, zum Theil aus weiter Ferne zugesandt und von ihr aus ihnen allein Diagnosen und Prognosen gestellt werden, die wiewohl meist in allgemeinen Redensarten und unbestimmten Ausdrücken abgefasst, doch von den gläubigen Anhängern der Wunderdoctorin als untrügliche Orakelsprüche angenommen werden, und zwar von einem Publikum, das meist den höheren und sich vorzugsweise „gebildet“ nennenden Ständen angehört. Unter solchen Umständen erscheint es doppelt als Pflicht der Aerzte, das Publikum darüber aufzuklären, was eine wissenschaftliche Uroscopie für Diagnose, Prognose und Therapie der verschiedenen Krankheiten zu leisten vermag.

muss, ausserordentliche Fortschritte gemacht, und jeder Tag fügt zu dem bereits Bekannten neue Entdeckungen hinzu. Dadurch wird eine neue Bearbeitung dieses Gegenstandes zu einem Bedürfniss; sie wird aber zugleich unter diesen Umständen besonders schwierig, weil die ärztliche Prüfung am Krankenbette, der ja in dieser Angelegenheit allein das entscheidende Urtheil zukommt, unmöglich den schnellen Fortschritten der Physiologie und Chemie rasch genug folgen kann. Aus diesem Grunde hat der Verfasser von Vorne herein darauf verzichtet, in dieser Arbeit alle auf den Gegenstand bezüglichen Fragen zu besprechen. Er zog es vor, möglichst Sicheres zu geben, da ihn zahlreiche Erfahrungen belehrt haben, dass Studirende und selbst praktische Aerzte, das Neue und Blendende mit Vorliebe umfassend, sich häufig an unsichere, selbst falsche Angaben halten und dadurch in ihrer Diagnose und Prognose zu Irrthümern verleitet werden. Ebendesshalb hat er sich bemüht, in allen Fällen den Grad der Sicherheit oder Wahrscheinlichkeit, welchen die verschiedenen Zeichen gewähren, möglichst scharf zu bestimmen.

Der Nutzen, welchen die Untersuchung des Urines dem Arzt in Bezug auf Diagnose, Prognose und Therapie gewährt, lässt sich nach zwei verschiedenen Seiten hin verfolgen. Die Urinuntersuchung giebt Aufschluss:

1. über gewisse allgemeine Zustände des Organismus, die Verhältnisse des Stoffwechsels, Beschaffenheit des Blutes, der Verdauung etc.

2. über gewisse örtliche Krankheiten der zum uropoëtischen System gehörigen Organe.

Beide Richtungen werden im Folgenden möglichst gleichmässig berücksichtigt.

Ausserdem kann die Urinuntersuchung bisweilen Aufschluss geben über ganz specielle Dinge und Vorgänge, die für den Arzt eine gewisse Wichtigkeit besitzen. So ist man häufig im Stande, aus dem blosen Ansehen des Harnes zu bestimmen, ob ein Kranker Fieber hat oder nicht; man kann aus dem Geruch oder der Farbe des Urines schliessen, dass gewisse Speisen oder Arzneien genossen worden sind, z. B. Spargel, Oleum Terebinthinae, Rheum etc.; aus einem Gehalt des Urines an Saamenfaden lässt sich eine stattgehabte Pollution oder ein Coitus erkennen; aus einem Eiweissgehalt des Urines kann man unter Umständen schliessen, dass der Patient wassersüchtig ist; aus gallenfarbestoffhaltigem Urin auf das Bestehen von Gelbsucht etc. Dergleichen Zeichen kann ein kluger Arzt mit Nutzen verwenden, um dadurch das Vertrauen seiner Patienten in seine Kenntnisse hervorzurufen oder zu befestigen; aber der gewissenhafte Arzt wird sich solcher Mittel nur mit

Vorsicht und ohne Ostentation bedienen, da jeder Missbrauch derselben ihn in den Augen seiner Kollegen sowohl als in den einsichtsvoller Laien zum Charlatan stempelt.

In manchen Fällen erhält die Urinuntersuchung eine grosse Wichtigkeit für den Therapeuten dadurch, dass sie nachweist, ob gewisse Substanzen, welche ein Kranker als Arzneimittel gebraucht, durch den Urin wieder entfernt werden oder nicht. Im letzteren Falle wird der Arzt beim Fortgebrauch mancher Arzneimittel, die, im Körper angehäuft, leicht eine sogenannte kumulative Wirkung hervorbringen und dadurch gefährlich werden können, wie Salpeter, Digitalis, Strychnin etc., zur Vorsicht und Behutsamkeit ermahnt. Im ersteren dagegen wird er sich veranlasst sehen, das Mittel fortzugeben, ja selbst mit demselben zu steigen; so in den Fällen, wo es sich darum handelt, den Organismus längere Zeit mit einem Heilmittel gewissermassen gesättigt zu erhalten, das nur langsam und allmälig seine vollständige Wirkung auszuüben vermag, wie Jodkalium, kohlensaure Alkalien und ähnliche. Die Wichtigkeit der Harnuntersuchung für solche rein therapeutische Zwecke ist bis jetzt in der Praxis noch nicht gehörig gewürdigt worden. Ihre Anwendung wird aber sicherlich in dem Maasse zunehmen, in welchem die dazu nothwendigen, bis jetzt noch schwierigen und unvollkommnen Untersuchungsmethoden weiter ausgebildet, vereinfacht und für den Arzt bequemer gemacht sein werden — eine Aufgabe, deren Lösung der Verfasser den Chemikern, welche sich für diesen Gegenstand interessiren, an's Herz legen möchte.

Hat sich in Bezug auf den eben erwähnten Punkt die Lehre von der Harnuntersuchung über bisherige Vernachlässigung zu beklagen, so giebt es im Gegentheil andere Punkte, in Bezug auf welche man sie bisher überschätzt und ihr einen Werth beigelegt hat, den sie in der That nicht besitzt. Manche hierhergehörige specielle Verhältnisse werden später Erwähnung finden. Eine irrthümliche Ansicht jedoch, welche sich auf eine unvollkommene Kenntniss der Veränderungen des Stoffwechsels in Krankheiten und auf eine noch immer nicht von allen Pathologen abgeschüttelte ontologische Auffassungsweise der einzelnen Krankheitsformen gründet, verdient desshalb schon an dieser Stelle eine Besprechung und Widerlegung, weil sie nebst den aus ihr gezogenen Folgerungen eine sehr grosse Tragweite hat und sehr verbreitet ist, so dass sie selbst in den neuesten über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten immer wieder auftaucht. Es ist die Ansicht, dass den einzelnen Krankheitsformen eine bestimmte, für dieselben charakteristische Beschaffenheit des Urines entspreche. Diese Auffassungsweise ist nur für einige wenige Krankheitsformen ohne Ausnahme richtig, nämlich für die Fälle, in welchen

eine gewisse Krankheitsform gerade von einer bestimmten Beschaffenheit des Urines ihren Namen erhalten hat. So ist es natürlich, dass der Urin bei Albuminurie Eiweiss, bei Haematurie Blut, bei Glycosurie Zucker, bei Oxalurie Oxalsäure u. s. f. enthalten muss: wäre dies nicht der Fall, so würde man eben nicht berechtigt sein, dem Krankheitsfall diesen Namen zu geben. Bei anderen Krankheitsformen lässt sich nur selten eine gewisse charakteristische Beschaffenheit des Harnes nachweisen, und wenn in neuerer Zeit mehrfach behauptet wurde, dass der Urin z. B. beim Typhus, bei Pneumonie etc. eine bestimmte Zusammensetzung oder gewisse Eigenschaften habe, so stützen sich solche Auffassungsweisen in der Regel nur auf sehr sparsame oder in bestimmten Stadien dieser Krankheiten angestellte Untersuchungen. Untersuchungen des Harnes in solchen Krankheiten, die in grossem Maasstabe und durch alle Stadien des Krankheitsverlaufes hindurch angestellt wurden, zeigten, wie an einer späteren Stelle nachgewiesen wird, dass die Beschaffenheit des Urines in allen akuten Krankheiten mit dem Gange der Krankheit, allerdings mit einer gewissen Gesetzmässigkeit, wechselt, und dass dieser Wechsel der Harnbeschaffenheit im Durchschnitt weniger von der speciellen Natur der Krankheit, namentlich ihren Lokalerscheinungen, als vielmehr von gewissen allgemeineren Verhältnissen, namentlich der Intensität des Fiebers und dem Stand des Appetites und der Verdauung, d. h. von der grösseren oder geringeren Nahrungsaufnahme abhängig sind. Dies gilt auch für chronische Krankheiten, wenn bei ihnen, wie dies so häufig geschieht, akute Exacerbationen eintreten. So ist z. B. die so allgemein verbreitete Ansicht, dass bei Morbus Brightii der Harnstoffgehalt des Urines abnehme, in so ferne unrichtig, als bei fieberhaften Formen dieser Krankheit, ebenso wie in der Regel bei allen Fiebern, häufig eine Vermehrung des Harnstoffs beobachtet wird.

Desshalb erschien es zweckmässiger, im Folgenden nur die allgemeine Zeichenlehre des Urines zu berücksichtigen, da die specielle Semiotik dieser Flüssigkeit, d. h. die Schilderung der Beschaffenheit des Urines bei den einzelnen Krankheiten, besser der Betrachtung der einzelnen Krankheitsformen, also der speciellen Pathologie überlassen wird.

Um die Orientirung und das Auffinden der Antworten auf eine bestimmte Frage zu erleichtern, wurde die folgende Bearbeitung in zwei grosse Hauptabtheilungen und mehrere Unterabtheilungen zerspalten.

Die erste Hauptabtheilung bespricht die qualitativen Veränderungen des Urines mit Einschluss der Sedimente. Sie zerfällt in 4 Unterabtheilungen:

I. Veränderungen in Farbe, Aussehen und Geruch des Urines.

II. Die chemische Reaction des Urines und deren Bedeutung.

III. Das Auftreten ungewöhnlicher, abnormer Bsstandtheile im Harn.

IV. Die Harnsedimente.

Die zweite Hauptabtheilung umfasst die quantitativen Veränderungen des Urines, die Vermehrung und Verminderung der normalen Urinbestandtheile.

Sie zerfällt in 2 grosse Gruppen:

I. Quantitative Veränderungen des Urines, welche sich ohne chemische Analyse bestimmen lassen, und die wegen der Leichtigkeit ihres Nachweises vorzugsweise Wichtigkeit für den Arzt haben.

II. Quantitative Veränderungen, zu deren Nachweis eine quantitative chemische Analyse erfordert wird.

Als Anhang wurde eine Anleitung zur Untersuchung der Harnsteine und anderer Harnconcretionen beigefügt.

Erste Abtheilung.

Qualitative Veränderungen des Urines mit Einschluss der Harnsedimente.

I. Veränderungen in Farbe, Aussehen und Geruch des Urines.

Die hiehergehörigen Veränderungen des Urines sind natürlich am leichtesten zu entdecken; aber sie geben selten für sich allein sichere diagnostische und semiotische Aufschlüsse. Gewöhnlich dienen sie als Winke und Wegweiser zu einer weiterfortgesetzten Untersuchung des Harnes mittelst anderer Hülfsmittel. Daher die geringe Wichtigkeit, welche die blose Urinbeschauung ohne Zuziehung anderer Untersuchungsmethoden für den Arzt hat.

Harnfarbe.

§. 80.

Die Farbe des Urines ist ein wichtiges Zeichen, welches bisweilen dem Arzte bedeutsame Anhaltspunkte zur Beurtheilung eines Krankheitszustandes liefert, viel häufiger aber dazu dienen kann, denselben im Allgemeinen zu orientiren und ihm die Richtung weiterer Untersuchungen anzugeben.

Die Ursache der Harnfarbe sind Farbestoffe, über deren Natur und Ursprung wir aber bis jetzt noch wenig Sicheres wissen (vergl. §. 8 und §. 109).

Vom ärztlichen Standpunkte hat man normale und abnorme Färbungen des Urines zu unterscheiden.

1. Die normale Urinfarbe ist gelb, mit mehr oder weniger Beimischung von roth. Sie variirt vom fast Farblosen (dem Wasser ähnlichen) durch das Gelbe bis zum Rothen und Rothbraunen.

Diese verschiedenen Farbennüancen des normalen Urines lassen sich in folgende grössere Gruppen zusammenfassen:

Blasse Urine — farblos bis strohgelb.

Normal gefärbte Urine — goldgelb bis bernsteingelb.

Hochgestellte Urine — rothgelb bis roth.

Dunkle Urine — mit einem Stich in's Bräunliche, dunkelbierfarbig.

Ein blasser Urin enthält wenig Farbstoff, wenig Harnstoff und in der Regel auch wenig feste Bestandtheile (mit Ausnahme des Diabetes mellitus). Er ist selten stark sauer, häufig neutral oder alkalisch. Man beobachtet ihn bei ganz Gesunden nach reichlichem Trinken (Urina potus), bei vielen an chronischen Krankheiten Leidenden (bei Anämischen, Chlorotischen, Diabetikern), so wie öfters bei Reconvalescenten nach schweren akuten Krankheiten. Die Gegenwart eines blassen Urines ist für den Arzt ein fast absolut sicheres Zeichen, dass der betreffende Kranke an keiner heftigeren akuten fieberhaften Krankheit leidet, und ein länger anhaltender sehr blasser Urin lässt immer auf einen gewissen Grad von Anämie (Oligocythämie) schliessen.

Ein normal gefärbter Urin berechtigt nur zu dem negativen Schluss, dass keine Krankheit existirt, welche ihrer Natur nach mit einem sehr blassen oder sehr hochgestellten Urin einhergeht.

Hochgestellte Urine sind in der Regel concentrirt, reich an festen Bestandtheilen (daher von hohem specifischen Gewicht), reich an Harnstoff und meist stark sauer. Sie finden sich in den Fällen, wo die Wasserabscheidung durch die Nieren vermindert ist, während die Abscheidung der übrigen Urinbestandtheile normal oder selbst vermehrt ist. Sie treten daher auch bei ganz Gesunden auf, nach reichlichen Mahlzeiten (Urina chyli) oder wenn dieselben bei starker Bewegung viel schwitzen und wenig trinken. Sie begleiten fast alle fieberhaften Krankheiten und werden dadurch ein wichtiges Zeichen für den Arzt. Namentlich bei hektischen Fiebern bilden sie oft einen sichereren Anhaltspunkt als der Puls und die Temperatur für die Beurtheilung der Intensität einer fieberhaften Steigerung des Stoffwechsels.

Dunkle Urine deuten in der Regel an, dass dem Urin ein abnormes Pigment beigemischt ist, dessen Bestimmung und Würdigung eine genauere Untersuchung fordert.

Bisweilen ist es wünschenswerth, die Farbe eines Urines noch genauer zu bestimmen, als nach den oben aufgestellten allgemeinen Kategorien. Man verfährt dann nach §. 54 und benütze für die daraus zu ziehenden Schlüsse die Andeutungen, welche in §. 109 gegeben werden.

In manchen Fällen hängt die Farbe eines Urines von verschiedenen, gleichzeitig vorhandenen Pigmenten ab, von flüssigen, welche im Urin gelöst sind und von festen, welche S

menten adhäriren. Dann ist es zweckmässig, den Urin zu filtriren, um den Antheil der verschiedenen Farbestoffe an der Urinfarbe besser beurtheilen zu können.

2. Abnorme Färbungen des Urines entstehen dadurch, dass ungewöhnliche Farbestoffe in demselben auftreten.

Diese ungewöhnlichen Harnpigmente zerfallen in zwei Gruppen:

a. Sie entstehen innerbalb des Organismus durch pathologische Vorgänge und haben dadurch eine grosse Bedeutung für den Arzt — wesentliche abnorme Färbungen des Urines.

b. Sie sind von Aussen in den Körper gelangt mit Speisen, Getränken, Arzneien; und werden durch den Urin wieder abgeschieden, geben also nur durch den Organismus hindurch — zufällige abnorme Färbungen des Urines.

Die wichtigsten abnormen Färbungen des Urines sind

a. Wesentliche, bedingt

1. Durch Blutfarbestoff. Sie bilden sehr verschiedene Färbungen, je nachdem das Blutroth aufgelöst oder an Blutkörperchen gebunden, zersetzt oder unverändert in grosser oder geringer Menge im Harn enthalten ist. Die dadurch bedingten Farbennüancen können wechseln vom Blutroth (hellgranatroth) durch das Braune bis zum Braunschwarz, ja bis zum Dintenschwarz. Ueber den Nachweis und die Bedeutung dieses Blutfarbestoffes im Urin s. §. 86 und 87 und die Krankheitsgeschichten 11, 12 und 13 in §. 120.

2. Durch Gallenfarbestoff: die Farbe des Urines ist gelbgrün oder braungrün. Das Nähere s. im §. 89.

3. Durch Uroxanthin, und dessen Zersetzungsproducte Uroglaucin und Urrhodin s. §. 8. S. 38 u. 39)*).

Uroxanthin hat nur selten einen bemerkenswerthen Einfluss auf die Farbe des Urines: blos in den Fällen, wo neben Mangel an Urophaëin sehr viel Uroxanthin vorhanden ist, erhält der Harn dadurch eine citronengelbe Farbe (bei Cholera, Spinalleiden). Um das Uroxanthin mit Sicherheit nachzuweisen, ist jedoch immer eine chemische Manipulation nöthig. (Man giesse in ein Becherglas einige Drachmen reine concentrirte rauchende Salzsäure und tröpfle dazu den zu prüfenden Harn, jedoch nur 20—40 Tropfen. Bei Gegenwart von Uroxanthin färbt sich die Flüssigkeit rothviolett bis blau).

Uroglaucin und Urrhodin, Zersetzungsprodukte des Uroxanthin, wahrscheinlich identisch mit dem blauen und rothen Farbestoffe des Indigo (vgl. S. 39)**), kommen nur selten in nativem

*) Vgl. *Heller* in s. Archiv f. Chemie und Mikroskopie 1852. S. 121 ff.

**) S. ferner *Kletzinsky* in *Heller's* Archiv. 1853. S. 414 und *Sicherer* in Annal. der Chemie und Pharmac. Bd. 90. Hft. 1, pag. 120.



Urin vor, wenn derselbe unter reichlicher Bildung von kohlensaurem Ammoniak bereits in der Harnblase eine Zersetzung erlitten hat (bei Cystitis, Morbus Brightii). Sie können aber dann zu sehr auffallenden Färbungen des Urines (grün, blau, violett) Veranlassung geben. Das Uroglaucin hat nämlich eine blaue, das Urrhodin eine rothe Farbe, und durch die Combination dieser beiden Farben unter sich und mit der gelben des gewöhnlichen Urinfarbestoffes können mannigfaltige Farbenüancen entstehen.

So kann der Urin grün werden (grünlich bis schön grasgrün), wenn in einem gelben Urin blaues Uroglaucin auftritt. Er erscheint blau, wenn bei Mangel des normalen (gelben) Farbestoffes das Uroglaucin vorherrscht; violett, wenn Uroglaucin und Urrhodin neben einander vorhanden sind; röthlich, wenn letzteres vorherrscht.

Uroglaucin und Urrhodin bilden in der Regel Sedimente, daher man einen solchen Urin filtriren muss. Das Urrhodin löst sich ferner in Aether mit schön karminrother, das Uroglaucin in kochendem Alkohol mit schöner blauer Farbe.

4. Durch Uroërythrin, einem nur in abnormen Urin vorkommenden Farbestoffe, der sowohl in Urin gelöst, diesen roth färbt, als namentlich mit Sedimenten aus Harnsäure und harnsauren Salzen niederfallend, diesen eine ziegelrothe oder rosenrothe Farbe ertheilen kann*).

Ueber die Zusammensetzung und Entstehungsweise des Uroërythrin ist bis jetzt nichts Sicheres bekannt.

b. Zufällige. Verschiedene Farbestoffe, welche als Bestandtheile von Speisen, Getränken und Arzneien in den Organismus kommen, können mit dem Urin wieder ausgeleert werden nnd diesen färben. Wir besitzen hierüber zahlreiche Untersuchungen**), die jedoch weniger Wichtigkeit für den Praktiker, als für den Physiologen und Chemiker haben. Es sind namentlich 2 hierhergehörige Farbestoffe, die auch den Arzt interessiren, weil sie als Bestandtheile häufig gebrauchter Arzneimittel öfters in den Urin übergehen und Harnfärbungen durch Gallenfarbestoff, namentlich aber durch Blut simuliren können, nämlich die Pigmente von Rheum und von Senna. Beide können den Urin bräunlich, ja tiefblutroth färben. Beide lassen sich jedoch durch chemische Mittel sehr leicht von Blutroth unterscheiden. Durch sie gefärbter Urin wird nämlich durch Zusatz von Mineralsäuren heller, lichtgelb, während bluthaltiger Urin durch diese Säuren nicht aufgehellt, eher dunkler wird.

---

*) *Heller* in s. Archiv. 1853. S. 391 ff.

**) Vgl. namentlich die genauen Untersuchungen von *Kletzinsky* in *Heller's* Archiv f. Chemie und Mikr. 1852. S. 184. 211. 338.

Geruch des Urines.

§. 81.

Der Geruch des Urines hat keine grosse Wichtigkeit für den Arzt. Manche Stoffe, welche dem Urin einen eigenthümlichen Geruch verleihen, gelangen, ganz wie die im vorigen §. besprochenen zufälligen Farbestoffe, von Aussen in den Organismus und werden durch den Urin wieder ausgeschieden. Ihre Gegenwart kann dem Arzte als Zeichen dienen, dass Kranke gewisse Nahrungsmittel oder Arzneien genossen haben. Auf diese Weise erhält der Urin einen eigenthümlichen Geruch nach dem Genuss von Spargeln — er riecht eigenthümlich (veilchenartig) wenn Terpentinöl genommen oder auch nur in grösserer Menge eingeathmet wurde — man entdeckt in ihm durch den Geruch die Riechstoffe des Safran, der Cubeben etc.

Aber auch der normale Urin hat einen specifischen Geruch, den *Heller* vom Harnfarbestoff (Urophaëin) ableitet, der aber wahrscheinlich von verschiedenen Riechstoffen abhängen kann, da es *Städeler* gelang, durch Destillation von Urin mehrere flüchtige Säuren zu erhalten (Phenyl-, Tauryl-, Damalur-, Damolsäure, vgl. §. 7). Durch das Vorwiegen der einen oder anderen derselben wird wahrscheinlich der Uringeruch modificirt.

Eigenthümlich wird der Geruchsinn durch einen Urin afficirt, welcher viel kohlensaures Ammoniak enthält, und der sogenannte „urinöse Geruch" Kranker stammt meist aus dieser Quelle.

Trübe oder klare Beschaffenheit des Urines.

§. 82.

Der Urin ist entweder klar (hell) oder trüb. Leichte Trübungen bilden ein sogenanntes Wölkchen (nubecula), stärkere setzen sich nach längerem Stehen als Niederschlag ab und bilden ein Sediment. Alle Trübungen des Urines bestehen aus festen Theilen, welche in demselben nicht gelöst, sondern nur suspendirt sind. Sie sind entweder schon im frischen Urin enthalten, oder bilden sich in demselben erst längere oder kürzere Zeit nach seiner Entleerung aus der Blase.

Ein normaler Harn ist immer klar oder höchstens ganz leicht wolkig getrübt. Deutliche Trübung eines Urines lässt immer auf irgend eine Abnormität schliessen und muss insoferne die Aufmerksamkeit des Arztes erregen. Aber die Bedeutung der Trübung wird erst klar, wenn man ermittelt hat, wovon dieselbe abhängt. Das Nähere s. in Abschnitt IV unter den Harnsedimenten.



II. Chemische Reaction des Urines.

§. 83.

Der normale Harn reagirt fast immer **sauer**, d. h. er färbt blaues Lacmuspapier roth. Bisweilen ist jedoch seine Reaction eine neutrale, oder selbst eine alkalische: er bläut im letzteren Falle geröthetes Lacmuspapier.

Es ist am zweckmässigsten, sich zur Prüfung des Urines auf seine Reaction eines blauen Lacmuspapieres zu bedienen, das einen ganz schwachen Stich in's Rothe hat. Dieses dient ebensowohl die saure, als die alkalische Reaction zu entdecken, indem es durch Säuren stärker roth, durch Alkalien intensiv blau wird. Es ist überdies sehr empfindlich. Man bereitet es in der Weise, dass man wässerige Lacmustinktur so lange stehen lässt, bis sie schwach säuerlich wird und dadurch ihre intensiv blaue Farbe einen Stich in's Röthliche bekommt. Mit dieser Tinktur wird dann gewöhnliches glattes **Schreibpapier** bestrichen und im Schatten getrocknet.

Die chemische Reaction des Urines giebt dem praktischen Arzte manche nicht unwichtige Anhaltspunkte und ist überdies ein sehr leicht anzuwendendes Prüfungsmittel, gehört daher zu den schätzenswerthen semiotischen Zeichen. Um die Bedeutung dieses Zeichens klar zu machen, müssen wir etwas weiter ausholen.

Der normale Urin reagirt sauer. Von welcher Säure diese Reaction des Urines abhängt, ist noch nicht genau bekannt. Wahrscheinlich ist der Grund derselben nicht die Gegenwart einer freien Säure, sondern vielmehr die von sauren Salzen und zwar meist die von saurem phosphorsauren Natron, vielleicht auch daneben, namentlich in manchen Fällen, von sauren harnsauren, hippursauren, milchsauren, schwefelsauren Salzen.

Es giebt aber zwei wesentlich verschiedene Wege, auf denen die saure Beschaffenheit des Urines getilgt, ja in die entgegengesetzte alkalische übergeführt werden kann:

1. In dem bereits abgesonderten Urin entwickelt sich kohlensaures Ammoniak; dadurch wird der Urin, wenn die Menge des kohlensauren Ammoniaks gering ist, neutral, wenn sie grösser wird, alkalisch. Diese Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak wird aber bedingt durch eine Zersetzung von Harnstoff, der unter gewissen Bedingungen unter Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammoniak übergeht.

1 Acq. Harnstoff $C_2\ H_4\ N_2\ O_2$
4 „ Wasser $H_4\ O_4$

$C_2\ H_8\ N_2\ O_6$

= 2 Aeq. kohlensaures Ammoniak $= 2\,(CO_2 \times NH_4\,O_1.)$

Die Zersetzung des Harnstoffs zu kohlensaurem Ammoniak wird bewirkt durch die Gegenwart eines Ferments, eines in Zersetzung begriffenen Körpers, der diese Zersetzung auf den Harnstoff überträgt und dadurch dessen Umsetzung einleitet. Wir kennen als solches Ferment den von der Schleimhaut der Harnwege abgesonderten Schleim und Eiter*). Da jeder Urin Harnstoff enthält, so kann bei Gegenwart dieses Ferments jeder Urin über kurz oder lang alkalisch werden. Man findet daher den Urin so häufig aus diesem Grund alkalisch bei Blennorrhöen und Pyorrhöen der Harnwege.

Dieses Alkalischwerden des Urines kann unter günstigen Bedingungen bereits innerhalb der Harnwege stattfinden — der Urin wird dann bereits alkalisch gelassen. Es kann aber auch erst nach Entleerung des Urines eintreten: der Urin reagirt dann unmittelbar nach seiner Entleerung sauer und wird erst nach einiger Zeit alkalisch. Ueber kurz oder lang wird fast jeder Urin alkalisch: aber bei normalem Urin tritt dieses Alkalischwerden sehr spät ein, jedenfalls nicht innerhalb der ersten 24 Stunden nach seiner Entleerung. Wenn daher ein Urin bereits alkalisch entleert wird, oder, sauer gelassen, innerhalb 24 Stunden alkalisch wird, so ist dies ein Zeichen, dass Bedingungen vorhanden sind, welche die Harnstoffzersetzung begünstigen, und der Arzt ist berechtigt, aus diesem Verhalten semiotische Schlüsse zu ziehen.

Aber ein Umstand ist dabei wohl zu beachten, der übersehen zu Täuschungen führen kann. Wenn man bereits alkalisch gewordenen Urin zu normalem setzt, so geht letzterer viel rascher als sonst in Ammoniakgährung über. Dasselbe ist der Fall, wenn der Urin in einem Gefässe aufbewahrt wird, welches noch Reste von ammoniakalischem Urin enthält. Wenn daher ein Arzt aus dem raschen Alkalischwerden des Urines Schlüsse ziehen will, so muss er sicher sein, dass der innerhalb 24 Stunden alkalisch gewordene Urin in einem vollkommen reinen Gefässe aufbewahrt war; er muss

---

*) Ich habe über diesen Punkt zahlreiche Untersuchungen angestellt. Der Urin von Kranken, welcher nach 12—24 Stunden durch Harnstoffzersetzung konstant alkalische Reaction zeigte, war, frisch untersucht, öfters sauer. Wurde ein Theil eines solchen schwach sauren Urines sogleich filtrirt, so zeigte dieser Theil meist noch eine saure Reaction, wenn der andere nicht filtrirte Theil desselben Urines bereits alkalisch geworden war. Es wurde also durch Filtriren das Ferment der Harnstoffzersetzung aus dem Urin wenigstens zum Theil entfernt. Eine genauere Untersuchung der auf dem Filtrum bleibenden Stoffe ergab, dass dieselben alle Eigenschaften des Schleimes besassen.

Aehnliche Versuche mit demselben Resultat hat auch *Bence Jones* angestellt.

darauf sehen, dass die Nachttöpfe und Uringläser seiner Kranken nicht blos ausgeleert, sondern auch ausgewaschen werden, um jede Spur von Ferment aus ihnen zu entfernen.

Urin, welcher durch kohlensaures Ammoniak alkalisch geworden ist, färbt rothes Lacmuspapier blau, aber nach dem Trocknen, wobei sich das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt, während die sauren Urinsalze zurückbleiben, wird das gebläute Lacmuspapier wieder roth. Dieser Umstand ist wichtig, indem er dient, die durch kohlensaures Ammoniak bedingte Alkalescenz des Urines von der durch andere Ursachen hervorgerufenen zu unterscheiden.

2. Es giebt aber noch eine andere, von der eben geschilderten wesentlich verschiedene Ursache, welche den Urin neutral oder alkalisch machen kann. Diese Ursache liegt in der Beschaffenheit des Blutes. Unter gewöhnlichen Verhältnissen wird aus dem alkalischen Blute ein saurer Urin abgesondert. Die Nieren, resp. die Secretionszellen derselben, müssen also die Eigenschaft haben, aus dem alkalischen Blute saure Salze abzuscheiden oder zu erzeugen und dieselben in den Urin überzuführen. Wenn aber das Blut übermässig alkalisch wird, so ist in der Regel auch der aus demselben abgesonderte Urin nicht mehr sauer, sondern neutral oder alkalisch. So wird der Urin alkalisch, wenn eine hinreichende Menge eines kaustischen oder kohlensauren Alkalis in den Organismus eingeführt worden ist, und zwar so lange, bis der Ueberschuss desselben aus dem Blute entfernt ist. Auf diese Weise wirken: kaustisches und kohlensaures Natron, Kali, Magnesia, Kalk; ferner alle die pflanzensauren Salze, welche im Organismus in kohlensaure umgewandelt und als solche durch den Urin ausgeleert werden (essigsaure, citronensaure, äpfelsaure, weinsteinsaure Salze). Alle diese Mittel, wenn sie als Arzneimittel in grösseren Dosen genommen werden, machen den Urin alkalisch, oft sehr rasch. *Bence Jones* fand, dass 120 Gran trocknes Kali tartaricum in 4 Unzen Wasser gelöst, den Urin in 35 Minuten alkalisch machten. Nach 2 Stunden war die alkalische Reaction wieder verschwunden. Kleinere Dosen, die nicht hinreichen, den Urin alkalisch zu machen, vermindern wenigstens die Quantität der Säure desselben.

Auf ähnliche Weise wirken Nahrungsmittel, die je nach der Natur ihrer Bestandtheile die Alkalinität des Blutes bald vermehren, bald vermindern. Bekanntlich ist aus diesem Grunde bei fleischfressenden Thieren der Urin sauer, bei grasfressenden alkalisch. Eine ähnliche Wirkung der Nahrung auf den Urin zeigt sich auch beim Menschen, nur meist im schwächerem Grade, weil ja bei diesem die Nahrung in den meisten Fällen eine gemischte ist.

Ohne Zweifel haben aber auch gewisse Vorgänge im Organismus, Resultate des intermediären Stoffwechsels, welche die Alkalinität des Blutes verändern, Einfluss auf die Reaction des Urines. Sie sind gegenwärtig grossentheils noch in ein Dunkel gehüllt, zu dessen Aufhellung weitere sehr mühsame und complicirte Untersuchungen nöthig erscheinen. Vorläufig lassen sich folgende Einflüsse als wahrscheinlich bezeichnen:

a. *Bence Jones* hat darauf aufmerksam gemacht, dass die saure Reaction des Urines in umgekehrtem Verhältnisse fällt und steigt mit der Absonderung des sauren Magensaftes. Er behauptet, dass der Urin am sauersten sei zu der Zeit, in welcher der Magen keinen sauren Magensaft enthält oder dieser wieder in's Blut zurückgekehrt ist, dass er dagegen weniger sauer, ja alkalisch werde in dem Maasse, als aus dem Blute saurer Magensaft ausgeschieden wird.

Leider sind die von *Bence Jones* angestellten Untersuchungen, welche dies beweisen sollen, nicht schlagend. Es sind bei ihnen, wie bei fast allen quantitativen Harnuntersuchungen desselben, die Säuremengen auf 1000 Theile Urin berechnet, und nicht, wie es der Fall sein müsste, wenn die daraus gezogenen Schlüsse zuverlässig sein sollten, auf die Stunde berechnet. Untersuchungen, welche theils von mir selbst, theils von Anderen unter meiner Leitung angestellt wurden, ergaben übereinstimmend, dass die grösste Menge Säure per Stunde durch den Urin in der Nacht entleert wird, die geringste in den Vormittagsstunden, während die Säurequantität in den Nachmittagsstunden (nach der Hauptmahlzeit) eine mittlere ist. Diese Erfahrungen sind also der Annahme von *Bence Jones* nicht günstig, sprechen aber auch nicht entschieden gegen sie, da noch andere Umstände auf die Säuremenge von Einfluss sein können.

Theoretisch erscheint freilich *Bence Jones* Hypothese sehr annehmbar: dadurch, dass mit dem sauren Magensaft eine Quantität Säure aus dem Blute austritt, würde letzteres alkalischer werden und desshalb auch der zu dieser Zeit abgesonderte Urin weniger Säure enthalten. Es wäre indessen möglich, dass das Alkali, welches mit der Säure des Magensaftes verbunden war, nicht im Blute bliebe, sondern in die Galle überginge, so dass also durch die Absonderung des Magensaftes die Alkalinität des Blutes keine Veränderung erlitte und also auch die Absonderung des Magensaftes vielleicht ohne Einfluss auf den Säuregehalt des Urines ist. Jedenfalls können erst fortgesetzte Untersuchungen diese Frage entscheiden.

b. Nach den Untersuchungen von *Liebig* und Anderen ist die Fleischflüssigkeit sauer oder wird es wenigstens unmittelbar nach

dem Auspressen. Wie nun bei fleischfressenden Thieren der Urin sauer wird durch die Bestandtheile des Fleisches, welches dieselben als Nahrung geniessen, so rührt wahrscheinlich beim Menschen (und bei Thieren) ein Theil der Säure des Urines, vielleicht der grösste, von der durch den Stoffwechsel producirten Fleischflüssigkeit des eigenen Körpers, welche ins Blut übergeht, oder mit anderen Worten: die Säure des Urines ist zum Theil ein Produkt des Muskelstoffwechsels.

Doch es scheint hier nicht der Ort, diese verwickelten Fragen weiter zu verfolgen. Vom Standpunkte des praktischen Arztes sind in Bezug auf die Reaction des Urines hauptsächlich folgende Punkte bemerkenswerth:

1. Der Urin reagirt sauer. Dies ist das normale Verhalten und hat für den Arzt nur einen negativen Werth, indem er daraus auf die Abwesenheit gewisser Krankheitszustände schliesst. Weitere Schlüsse ergeben sich in diesem Falle dann, wenn man die Menge der Säure genauer quantitativ bestimmt. Eine stark saure Beschaffenheit des Urines kann die Entstehung gewisser Sedimente oder Concretionen begünstigen, namentlich der aus Harnsäure, oder sie kann Veranlassung geben zu einer Reizung der Nieren und Harnwege.

2. Der Urin reagirt neutral oder alkalisch. Dieser Umstand ist für den Arzt immer wichtig und muss zu einer genaueren Untersuchung auffordern. Man hat dabei Folgendes zu beachten:

a. Die alkalische Reaction hängt ab von kohlensaurem Ammoniak (rothes Lacmuspapier wird, in den Urin getaucht, blau, aber nach dem Trocknen wieder roth). Dies rührt immer (nur die wahrscheinlich seltenen Fälle ausgenommen, in welchen kohlensaures Ammoniak direkt in den Urin übergeht) von Harnstoffzersetzung im abgesonderten Urin ab und diese wieder meist von einer, wenn auch noch so unbedeutenden Blennorrhoe oder Pyorrhoe der Harnwege, die idiopathisch oder symptomatisch sein, überhaupt sehr verschiedene Ursachen haben kann, oder

b. die alkalische Reaction hängt ab von einer fixen Basis, Kali, Natron oder einer alkalischen Erde (rothes Lacmuspapier wird durch den Urin blau und bleibt auch nach dem Trocknen so). Die Ursache kann in diesem Falle sein:

Der arzneiliche Gebrauch von kaustischen, kohlensauren oder pflanzensauren Alkalien

oder eine an letzteren reiche Nahrung

oder Veränderungen im Stoffwechsel, wie sie zum Theil oben angedeutet wurden.

Die Antwort auf die Frage: Wie weit hat der Arzt eine neutrale oder alkalische Beschaffenheit des Harns praktisch, d. h. namentlich

bei seiner Prognose und Therapie zu berücksichtigen? hängt hauptsächlich von dem Umstande ab, ob dieses Verhalten des Urines ein vorübergehendes oder ein bleibendes ist.

Reagirt der Urin nur vorübergehend neutral oder alkalisch, zu einer gewissen Tageszeit, namentlich einige Stunden nach dem Essen, nach gewissen Speisen, oder an einzelnen Tagen, so hat dies zwar eine physiologische, aber keine praktische Bedeutung.

Reagirt dagegen der Urin dauernd oder wenigstens öfters alkalisch, so ergeben sich daraus wichtige semiotische und praktische Folgen, die freilich für den einzelnen Fall verschieden sind:

1. Die Ursache liegt in einer Blennorrhoe oder Pyrrohoe der Harnwege. Die Diagnose dieser Fälle ergiebt sich daraus, dass der Urin ammoniakalisch ist, Schleim oder Eiter und Krystalle von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia enthält.

2. Die Ursache liegt in dem anhaltenden Gebrauch von kaustischen, kohlensauren und pflanzensauren Alkalien. Die Diagnose ergiebt sich aus dem Obigen von selbst.

3. Die Ursache liegt in Veränderungen des Stoffwechels. Diese sind bis jetzt nur unvollkommen bekannt; aber als wahrscheinliche lassen sich bezeichnen: Darniederliegen des Muskelstoffwechsels, Schwäche des Nervensystemes, Anämie und Chlorose, mangelhafte Ernährung, überhaupt Schwächezustände. Es ist eines der wirklichen Verdienste von *Rademacher*, mit Nachdruck darauf aufmerksam gemacht zu haben*), dass ein konstant alkalischer Urin fast immer eine Eisenaffection sei, d. h. in eine wissenschaftliche Sprache übersetzt, tonisirende Mittel fordere. Doch ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, dass dies nur mit Einschränkung wahr ist, und überdies bildet in solchen Fällen für den aufmerksamen Beobachter die blasse Farbe des Urines meist ein noch siehereres Zeichen, dass Eisen indicirt ist, als die alkalische Beschaffenheit des Urines, die bei dergleichen Kranken öfters fehlt.

Die rationelle Behandlung solcher Zustände ist häufig sehr schwierig. Die Hauptaufgabe bleibt immer, die Ursache der Alkalescenz zu entdecken und zu bekämpfen. Eine sehr schlechte Praxis ist die, welche aus missverstandenen chemischen Gründen in allen Fällen, wo der Urin alkalisch reagirt, Säuren giebt. Da wo die alkalische Beschaffenheit des Harnes von einer Reizung der Harnwege abhängt, die durch eine ursprünglich zu saure und reizende Beschaffenheit des Urines mit Bildung von Harngries aus Harnsäure hervorgerufen wird, sind im Gegentheil neben de-



*) Rechtfertigung der verstandesrechten Erfahrungsheillehre. 2. Aufl. Bd. 2. S. 211 ff.



mulcirenden Mitteln gerade kohlensaure Alkalien oder Kali aceticum am zweckmässigsten.

Die von mehreren Seiten ausgesprochene Behauptung, dass Benzoësäure, innerlich genommen, den alkalischen Urin leichter und sicherer sauer mache, als andere Säuren, hat sich mir bei zahlreichen desshalb angestellten Versuchen nicht bestätigt.

III. Das Auftreten ungewöhnlicher (abnormer) Bestandtheile im Urin.

Alle hieher gehörigen Veränderungen des Urines haben eine grosse praktische Wichtigkeit, da man daraus in allen Fällen auf das Bestehen krankhafter Verhältnisse schliessen muss. Jeder im Urin auftretende abnorme Stoff hat aber seine Bedeutung für sich, daher wir sogleich zur Betrachtung der einzelnen abnormen Bestandtheile übergehen.

1. Eiweiss. Albumen.

§. 84.

I. Die Erkennung des Eiweiss im Urin wurde bereits §. 18 besprochen. Da dieselbe aber nicht ganz leicht ist, gewisse Cautelen fordert und Aerzte im Nachweis dieses Stoffes sehr leicht Fehler begehen, indem sie bald vorhandenes Eiweiss übersehen, bald dasselbe in Fällen fälschlich annehmen, wo es nicht vorhanden ist, so erschien es zweckmässig, hier nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Man entdeckt das Eiweiss im Urin:

1. durch Zusatz von Salpetersäure. Dadurch entsteht bei Gegenwart von viel Eiweiss eine intensive weisse Trübung, ja die Flüssigkeit verwandelt sich in ein weisses Magma. In solchen Fällen kann über die Gegenwart von Eiweiss nach dieser Reaction kaum ein Zweifel bleiben. Anders verhält es sich aber, wenn nur wenig Eiweiss vorhanden ist: hier kann die eintretende geringe Trübung übersehen werden, oder es kann eine durch die Gegenwart anderer Stoffe, namentlich harnsaurer Salze (seltner von Harnstoff) bewirkte Trübung für eine von Eiweiss abhängige gehalten werden. Man thut dann wohl, beim Zusatz der Salpetersäure mit einer gewissen Vorsicht zu verfahren. Am besten nimmt man, wie *Heller* gerathen hat, zur Anstellung der Reaction ein etwas weites Gläschen (Liquörglas), füllt dasselbe zu zweidrittel mit dem Harn und lässt in dasselbe langsam und vorsichtig längs der Wand etwas Salpetersäure einfliessen, so dass diese unten im Glase sich ansammelt. Es entsteht dann bei Gegenwart von

Eiweiss über der Säure eine trübe, nach oben und unten scharf abgegränzte Schicht, die eben dieses Contrastes wegen nicht leicht übersehen wird, so dass dieses Verfahren dienen kann, die geringsten Spuren von Eiweiss im Urin zu entdecken. Eine Trübung des Harnes nach Salpetersäurezusatz entsteht zwar auch bei Gegenwart von harnsauren Salzen, diese Trübung erscheint aber, wenn man das angegebene Verfahren anwendet, nur nach unten gegen die Säureschicht scharf abgegränzt, während sie nach oben hin in wolkigen Streifen fast den ganzen Harn durchzieht. Ja der Geübte vermag bei diesem Verfahren selbst Trübungen von Eiweiss und Uraten, welche gleichzeitig in demselben Harn vorkommen, von einander zu unterscheiden. Man beobachtet nämlich dann unmittelbar über der klaren Säureschicht eine nach oben und unten scharf abgegränzte trübe Schicht von coagulirtem Eiweiss; auf diese folgt nach oben wieder eine klare Schicht, und dann eine Schicht, welche durch Urate wolkig getrübt ist*).

2. Durch Aufkochen des Urines, wodurch das Eiweiss coagulirt wird, so dass bei Gegenwart von viel Albumen eine flockige Gerinnung, bei Gegenwart von wenig eine Trübung entsteht.

Aber auch dieses Verfahren kann täuschen: es kann nämlich durch Kochen des Urines eine Trübung entstehen, ohne dass Eiweiss zugegen ist. Diese Trübung hängt in der Mehrzahl der Fälle ab von phosphorsauren Erden, in sehr seltenen Fällen (bei Osteomalacie) von einer eigenthümlichen, von Eiweiss verschiedenen Proteinsubstanz**). Beide letztgenannten Trübungen lassen sich sehr leicht von der durch Eiweiss bewirkten dadurch unterscheiden, dass sie nach Zusatz von etwas Säure (Essigsäure oder Salzsäure) wieder verschwinden, was bei einer durch Eiweiss bedingten Trübung nicht der Fall ist. Unter sich lassen sich diese beiden Trübungen dadurch unterscheiden, dass die Proteinsubstanz durch Aetzkali gelöst wird, die phosphorsauren Erden aber nicht. Von Albumin unterscheidet sich jene Proteinsubstanz auch noch dadurch, dass sie durch Salpetersäure nicht gefällt wird.

Eiweiss im Urin wird ferner nicht unter allen Umständen durch Kochen coagulirt, nämlich dann nicht, wenn der Urin alkalisch ist. Man muss daher immer erst vor dem Kochen die Reaction des Urines prüfen und wenn er alkalisch ist, ihn vorsichtig mit Essigsäure neutralisiren.

Bisweilen, freilich sehr selten, wird auch in einem sauren Urine Eiweiss durch Kochen nicht gefällt, nämlich dann, wenn der Urin eine hinreichende Menge freier Salz- oder Salpetersäure

*) *Heller's* Archiv für Chemie und Microsc. 1852. S. 163 ff.

**) *Heller* a. a. O. S. 167.

enthält, welche beide mit dem Eiweiss eine Verbindung bilden können, die sowohl in kaltem als in kochendem Wasser löslich ist (*Bence Jones*).

Will daher der Arzt mit Sicherheit die Frage entscheiden ob ein Urin Eiweiss enthält oder nicht, so ist ihm zu rathen, dass er jedesmal die beiden Proben durch Salpetersäure und durch Kochen nebeneinander anstelle.

II. Welche Bedeutung hat ein Eiweissgehalt des Urines für den Arzt?

Die Beantwortung dieser Frage, welche die Pathologen und Therapeuten vielfach beschäftigt hat, ist sehr schwierig, und wenn nicht sehr vorsichtig verfahren wird, geräth man in Gefahr, aus einem Eiweissgehalt des Harnes falsche Schlüsse zu ziehen, wie dies leider den Aerzten sehr häufig passirt.

Als leitende Punkte mögen etwa folgende dienen:

1. Das Eiweiss im Urin rührt von einem örtlichen Leiden des uropoëtischen Systems.

Sobald sich dem Urine Blut, Blutplasma oder Eiter beimischt, wird derselbe eiweisshaltig. In diesem Falle enthält der Urin neben Eiweiss auch Blutkörperchen, Blutfarbestoff, flüssigen oder geronnenen Faserstoff, Eiterkörperchen. Die Diagnose dieser fremdartigen Bestandtheile und deren Bedeutung s. in den folgenden §§.

In einzelnen Fällen kann der Urin, wie es scheint, auch durch reichliche Beimengung von Sperma eiweisshaltig werden*). Aber auch ohne diese Beimengungen kann der Urin eiweisshaltig werden durch eine Reizung und Hyperämie der Nieren, wobei die Nierencapillaren in der Weise verändert zu werden scheinen, dass sie durch ihre Wände etwas Eiweiss hindurchfiltriren und in den Urin übergehen lassen. Man beobachtet dies bisweilen nach dem Gebrauch von starkwirkenden Diureticis, Canthariden etc., nach Unterbindung der Nierenvenen oder der Aorta unterhalb des Abganges der Nierenarterien, nach Einspritzung einer grossen Quantität von Wasser in das Blut, also überhaupt unter Verhältnissen durch welche der Blutdruck in den Nierengefässen gesteigert wird. Ohne Zweifel können auch manche Krankheitsprocesse im Organismus eine ähnliche Wirkung auf die Nieren ausüben, und dadurch den Urin eiweisshaltig machen.

2. Wahrscheinlich kann aber auch ohne örtliches Leiden der Nieren durch gewisse Veränderungen im Stoffwechsel, namentlich im Blute, ein Uebergang von Eiweiss in den Urin bewirkt werden. Sicheres wissen wir über diese Verhältnisse und deren

*) *Bence Jones* animal chemistry. 1850. p. 108.



Wirkungsweise bis jetzt noch sehr wenig; doch lassen sich vorläufig folgende Punkte mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit aufstellen:

a. bei derjenigen Veränderung des Blutes, wobei das Serum desselben sehr arm an Eiweiss und reich an Wasser wird (Hypalbuminose, Hydrämie), sehen wir sehr häufig Eiweiss in den Urin übergehen.

b. Wenn man Thieren gelöstes Eiweiss in das Blut einspritzt, so sehen wir bald den Urin eiweisshaltig werden, bald nicht. Eine weitere Verfolgung dieser Experimente hat zu der Hypothese geführt *(Corvisart, Schiff)*, dass gewisse Modificationen des Eiweiss leichter durch die Wände der Nierengefässe hindurchtreten als andere, und man hat weiter vermuthet, dass auch gewisse Modificationen des Bluteiweiss, welche in Krankheiten durch Abnormitäten des Stoffwechsels sich bilden, einen eiweisshaltigen Urin veranlassen können.

Ob in diesen unter a und b betrachteten Fällen der Eiweissausscheidung eine sichtbare Veränderung in den Nieren (Hyperämie und Ausdehnung der Gefässe) vorausgeht oder nicht, lässt sich nicht entscheiden. Soviel ist aber sicher, dass dieses Nierenleiden, wenn es besteht, vorübergehender Natur ist, und dass demnach aus der Gegenwart von Albuminurie allein nicht auf die Anwesenheit einer materiellen Veränderung der Nieren (sogenannte *Bright'sche* Krankheit) geschlossen werden kann, sondern nur dann, wenn sich gleichzeitig andere Zeichen derselben, namentlich Faserstoffcylinder im Urin auffinden lassen. Es versteht sich von selbst, dass man überdies nur in den Fällen an Morbus Brightii denken wird, in welchen der Urin konstant und längere Zeit hindurch eiweisshaltig ist.

Hat man Grund anzunehmen, dass ein Morbus Brightii nicht vorliegt, so bleibt die Frage zu entscheiden, ob die Albuminurie von einer Nierenreizung oder von einer Veränderung des Blutes abhängig ist. Die Beantwortung dieser Frage setzt natürlich eine weitere Analyse des betreffenden Krankheitsfalles voraus, und ist bisweilen mit Sicherheit, öfters nur vermuthungsweise möglich. Sie hat meist einen grossen Werth für die Behandlung, namentlich dann, wenn es fraglich ist, ob Diuretica angewandt werden sollen oder nicht.

Bisweilen erscheint eine quantitative Bestimmung des durch den Urin entleerten Eiweiss wünschenswerth, namentlich in den Fällen, wo es darauf ankommt, zu wissen, wieviel dem Organismus auf diese Weise entzogen wird und ob dadurch eine wesentliche Verarmung des Blutes, Hypalbuminose, Hydrurie, zu fürchten ist, oder nicht.

Das Verfahren, dessen man sich gewöhnlich bedient, um das Albumin im Harn quantitativ zu bestimmen, wurde §. 68 beschrieben. Eine andere Methode, die Menge des Albumin im Harn auf indirektem Wege zu bestimmen, hat *Heller* angegeben *). Sie soll in den meisten Fällen, wo es auf sehr genaue Resultate ankommt, den Vorzug verdienen. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Eine Portion Harn (10—15 Grms.) werden abgedampft, über Schwefelsäure getrocknet und der feste Rückstand bestimmt. Eine andere Portion von demselben Urin wird in einem Kölbchen abgewogen, mit so viel Essigsäure als nöthig versetzt, gekocht bis zur vollständigen Fällung des Eiweiss, und nach dem Abkühlen auf der Wage durch Wasserzusatz wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Der gekochte Harn wird filtrirt, von dem Filtrat eine abgewogene Menge verdampft und über Schwefelsäure getrocknet. Die Differenz zwischen dem procentigen Rückstand des ursprünglichen Urines und dem Procentrückstande des durch Kochen vom Eiweiss befreiten Urines giebt die Menge des Albumin an.

Faserstoff. Fibrin.

§. 85.

Faserstoff kann unter verschiedenen Verhältnissen im Urin vorkommen, bald im geronnenen, bald im flüssigen Zustande.

Geronnener Faserstoff erscheint entweder in grösseren, schon dem unbewaffneten Auge sichtbaren Partien, und zwar entweder als Bestandtheil der so leicht kenntlichen, mit Nichts zu verwechselnden Blutcoagula (vgl. den folgenden §.), oder — viel seltner — unter der Form von farblosen, bald festen, bald gallertartigen Faserstoffcoagulis, oder in sehr kleinen, nur unter dem Microscop deutlich erkennbaren Partien, als sogenannte Harncylinder oder Schläuche (s. den betreffenden Abschnitt unter den Harnsedimenten).

Die Gegenwart von flüssigem Faserstoff im Urin bildet den sogenannten coagulablen Harn, der dadurch charakterisirt ist, dass sich in demselben nach einiger Zeit (gewöhnlich erst mehrere Stunden nach seiner Entleerung) Faserstoffcoagula bilden, welche bald nur den Boden des Gefässes bedecken und in der untersten Schicht des Harnes eine Art zusammenhängendes Sediment darstellen, bald die ganze Masse des Urines einnehmen und denselben in eine vollständige Gallerte umwandeln. Dieser coagulable Urin

*) *Heller's* Archiv 1852. S. 266 ff.

kommt hier zu Lande sehr selten vor, häufiger in einzelnen ausserenropäischen Gegenden (nach *Rayer* auf Isle de France).

Die so entstandene Faserstoffgallerte kann leicht verwechselt werden mit der bei uns viel häufiger vorkommenden, welche sich durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak bei einem daran reichen Urin auf die in demselben enthaltenen Eiterkörperchen bildet, ein Verhältniss, wie es bei Blasenkatarrhen öfters vorkommt (vgl. §. 100 und 101).

Bisweilen enthält ein coagulabler Urin gleichzeitig Blut: in diesem Falle kann man nur dann auf einen Faserstoffgehalt des Urines neben dem Blutgehalt schliessen, wenn das Faserstoffcoagulum so bedeutend ist, dass man dasselbe nicht allein von dem vorhandenen Blute ableiten kann.

Einen solchen Fall sah ich bei einer Frau, die an Morbus Brightii litt. Bei derselben bildete sich im Urin längere Zeit hindurch regelmässig einige Stunden nach der Entleerung am Boden des Gefässes ein sehr blassroth gefärbtes Faserstoffcoagulum, welches zahlreiche Eiterkörperchen und einzelne Blutkörperchen einschloss. Die letzteren waren aber viel zu sparsam, als dass das Blut, welches sie repräsentirten, den gesammten Faserstoffgehalt des Coagulum hätte liefern können.

Bedeutung. Faserstoff im Urin, gleichviel ob flüssig oder geronnen, lässt immer schliessen, dass in irgend einem Theil des uropoëtischen Systemes die Exsudation einer faserstoffhaltigen Flüssigkeit (Blutplasma) in die Harnwege stattgefunden hat. Meist stammt dieser Faserstoff aus den Nieren, doch kann er auch aus einem anderen Theile der Harnwege kommen.

Blut im Urin.

(Blutkörperchen. Blutcoagula.)

§. 86.

A. *Erkennung*. Der Urin hat eine Blutfarbe und zeigt unter dem Microscop die charakteristischen Blutkörperchen. (Vgl. §. 43.) Ist die Menge des Blutes sehr gering, so ist man nur dann sicher, die Blutkörperchen aufzufinden, wenn man den Urin längere Zeit stehen lässt. Dann setzen sich dieselben als rothes Sediment zu Boden. Man erkennt auf diese Weise selbst eine sehr geringe Blutbeimengung noch mit unbewaffnetem Auge: sollte irgend ein Zweifel über die Natur des Sedimentes bleiben, so wird dieser durch die microscopische Untersuchung beseitigt.

Das Blut gerinnt, wenn die Menge desselben einigermassen bedeutend ist, entweder bereits in den Harnwegen — dann können grössere Blutcoagula die Harnwege verstopfen, dadurch Dys-

urie, Stranguric oder Retentio urinae veranlassen, wohl auch zur Bildung von Harnsteinen Veranlassung gehen,

oder die Gerinnung des Blutes erfolgt erst nach der Entleerung des Urines (vergl. §. 85).

B. *Bedeutung.* Blutkörperchen oder Blutcoagula im Urin deuten immer an, dass in irgend einem Theile des uropoëtischen Systemes eine Blutung in die Harnwege stattfindet. Die Ursachen einer solchen Blutung und die Folgen derselben können ausserordentlich verschieden sein und es scheint hier nicht der Ort, alle Möglichkeiten, welche in dieser Hinsicht vorkommen können, ausführlicher zu schildern. Die folgenden Betrachtungen mögen als Anhaltspuncte zur Orientirung dienen:

Wenn der Urin sehr viel Blut enthält, so stammt dasselbe meist aus den Nierenbecken, den Ureteren oder der Harnblase, seltener aus den Nieren selbst. Die Ursache liegt bisweilen in einem allgemeinen scorbutischen Zustand, dessen Diagnose für den aufmerksamen Arzt keine Schwierigkeiten hat.

Davon abgesehen werden Blutungen aus den Nierenbecken und den Harnleitern am häufigsten veranlasst durch Nierensteine, seltener durch Verschwärungen dieser Theile aus anderen Ursachen. In solchen Fällen besteht neben der Blutung fast immer eine Entzündung des Nierenbeckens und der Harnleiter (Pyelitis), der Urin enthält neben dem Blut auch Eiterkörperchen, bisweilen Fragmente von Harnsteinen oder Harngries; es sind Schmerzen in der Nierengegend und im Verlaufe der Harnleiter zugegen. Durch diesen Symptomencomplex wird meist die Diagnose hinlänglich gesichert.

Fehlen alle Schmerzen in der Nierengegend und in der Richtung der Harnleiter, dann ist die Quelle der Blutung mit Wahrscheinlichkeit in der Blase zu suchen. Die Ursachen können sein: Hyperämien der Harnblasenschleimhaut, die sich bis zur Gefässzerreissung steigern (sogenannte Blasenhämorrhoiden), Blasensteine, Erosionsgeschwüre der Blasenschleimhaut, oder intensivere organische Leiden der Blase, namentlich in Erweichung übergegangener Krebs derselben. Die neben dem Blutgehalte des Urines vorhandenen Symptome eines Blasenleidens lassen in solchen Fällen gewöhnlich den Ort der Blutung leicht entdecken, und eine genauere Untersuchung und fortgesetzte Beobachtung wird in der Regel auch über die Natur des Blasenleidens Aufschluss geben.

Vorübergehende oder rasch, ohne Vorläufer, auftretende Symptome eines Blasenleidens (Dysurie, Ischurie) können aber auch dann eintreten, wenn die Blutung nicht in der Blase, sondern in den Nierenbecken oder Harnleitern ihren Sitz hat. Dies geschieht dann, wenn das in die Blase gelangte Blut dort ge-

rinnt und dadurch, oder durch Bluteoagula, welche aus den Harnleitern in die Blase ge schwemmt wurden, die Oeffnung der Harn röhre verstopft und so das Uriniren erschwert oder unmöglich gemacht wird.

Ist die Menge des Blutes im Urin nur gering und fehlen alle Erscheinungen, welche auf ein Leiden der Harnwege hindeuten, dann lässt sich vermuthen, dass das Blut aus dem Nierenparenchym herstammt, namentlich aus den Gefässen der Malpighischen Körperchen, und dass man es mit einem der unter die grosse Klasse des sogenannten Morbus Brightii gehörigen Krankheitsprocesse zu thun habe. In solchen Fällen enthält der Urin, wenn sein Blutgehalt nicht ein rasch vorübergehender ist, meist neben dem Blut noch Faserstoffcylinder oder Eiterkörperchen und Körnchenzellen, deren Anwesenheit nicht nur die Diagnose überhaupt sichert, sondern auch bisweilen erlaubt, mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit eine gewisse Form von Nierenleiden zu diagnosticiren.

In allen Fällen von Blutungen in das uropoëtische System soll sich der Arzt nicht damit begnügen, den Sitz und die Ursache der Blutung zu diagnosticiren, er soll sich auch bemühen, die möglichen Folgen der Blutung prognostisch zu bestimmen.

Als Anhaltspuncte dafür mögen folgende Betrachtungen dienen:

Nur selten wird eine Blutung in die Harnwege dadurch bedeutsam, dass sie direkt eine wesentliche Verminderung der Blutkörperchen im Organismus und dadurch Anämie oder Oligocythämie bewirkt.

Häufiger hat sie üble Folgen in der Weise, dass das ergossene Blut ganz oder zum Theil in den Harnwegen gerinnt, die Harnleiter oder die Harnröhre verstopft und dadurch die Urinentleerung verhindert, oder dass diese Coagula zur Bildung von bleibenden Concretionen in den Harnwegen (Harnsteinen) Veranlassung geben. Selbst in solchen Fällen, in denen die Menge des ergossenen Blutes sehr gering ist, können kleine Coagula als die Kerne künftiger Harnsteine auftreten.

Neben diesen möglichen Folgen der eigentlichen Blutung hat man bei der Prognose immer noch die Folgen der Processe in Anschlag zu bringen, welche die Blutung veranlassten: des Nierenleidens, der Pyelitis, des Blasenleidens etc.

Jeder Urin, der Blutkörperchen enthält, muss auch Faserstoff und Eiweiss enthalten, weil diese ja integrirende Bestand-

theile des Blutes bilden. Nur eine umsichtige, auf approximative quantitative Bestimmungen jedes einzelnen dieser 3 Blutbestandtheile gegründete Untersuchung kann darüber entscheiden, ob die ganze Menge dieser 3 Elemente von ergossenem Blute herrührt, oder ob vielleicht neben der Blutung noch eine Extraausscheidung von Faserstoff oder von Eiweiss angenommen werden muss (vgl. §. 85).

Aufgelöstes Blut. Flüssiges Hämatoglobulin.

§. 87.

Bisweilen ist der Urin blutig gefärbt oder rothbraun, braunschwarz, ja dintenschwarz, ohne dass sich durch die sorgfältigste microscopische Untersuchung in demselben Blutkörperchen entdecken lassen. Kocht man aber solchen Urin für sich oder unter vorsichtigem Zusatz von etwas Essigsäure, so bildet sich in demselben ein mehr oder weniger reichliches braunrothes Gerinnsel, ganz dem ähnlich, welches mit Wasser verdünntes Blut beim Kochen giebt. Kocht man dieses Coagulum mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so wird derselbe durch Aufnahme von Hämatoglobulin rothbraun gefärbt (vgl. S. 114).

Aus diesem Verhalten des Urines kann man schliessen, dass derselbe aufgelöstes Hämatoglobulin enthält.

Solche Urine finden sich bisweilen in Krankheiten, die mit einer sogenannten Blutdissolution einhergehen, beim Scorbut, bei putriden, typhösen Fiebern, bei bösartigen Wechselfiebern, nach dem Einathmen von Arsenikwasserstoffgas *).

Beispiele. A., ein junger Mann, der an einem heftigen Typhus litt, entleerte auf der Höhe der Krankheit mehrere Tage lang einen blutroth gefärbten Urin, der unter dem Microscop keine Spur von Blutkörperchen erkennen liess, während beim Kochen desselben sich reichliche Coagula von Hämatoglobulin bildeten. Nach einigen Tagen verlor sich diese Beschaffenheit des Urines und der Kranke erholte sich langsam aber vollständig.

X., vollkommen wohl, hatte bei einem Experimente ein Gasgemisch eingeathmet, welches neben atmosphärischer Luft Wasserstoff mit einer Beimengung von Arsenwasserstoff enthielt. Er wurde momentan unwohl, erholte sich aber bald wieder. Der einige Zeit darauf gelassene Urin war dintenschwarz; er enthielt keine Blutkörperchen, lieferte aber beim Kochen ein reichliches Coagulum von Hämatoglobulin. Diese Beschaffenheit des Urines hielt etwa 24 Stunden an.

Ein Hund, den man versuchsweise eine grössere Menge von Arsenwasserstoff einathmen liess, entleerte ebenfalls einen dunkelschwarzbraunen, an Hämatoglobulin reichen Urin.

Der in solchen Fällen stattfindende Uebergang von Haematoglobulin in den Urin ist wahrscheinlich auf folgende Weise zu

*) *J. Vogel* im Archiv d. Vereins f. gemeinsch. Arbeiten. Bd. 1. Heft 2. S. 209.

erklären. Im Organismus werden beständig Blutkörperchen durch den Stoffwechsel zersetzt und dadurch Hämatoglobulin frei. Beim normalen Gange des Stoffwechsels wird wahrscheinlich dieses immer nur in kleinen Mengen im Blute freiwerdende Hämatoglobulin weiter umgesetzt, das Globulin dient zur Ernährung der Muskeln und anderer proteinhaltiger Gewebe, und wird zuletzt in Form von Harnstoff und Harnsäure aus dem Körper entfernt; das Hämatin wird ebenfalls weiter verändert und wahrscheinlich zuletzt als Urinfarbestoff und Gallenfarbestoff aus dem Organismus ausgeschieden, so dass also beim normalen Gange des Stoffwechsels niemals Hämatoglobulin in den Urin gelangt. Wenn aber durch pathologische Einflüsse mit einemmale sehr bedeutende Mengen von Blutkörperchen zersetzt werden, wird die Quantität des gleichzeitig im Blute vorhandenen Hämatoglobulin so gross, dass nicht die ganze Menge desselben jenen normalen Umsatz erleiden kann, und es scheint, dass dann ein Theil desselben ebenso unverändert in den Urin übergeht, wie wir sehen, dass auch andere, für gewöhnlich nicht im Harn erscheinende Stoffe, wie z. B. Zucker, Gallenstoffe, vielleicht auch Eiweiss, wenn sie im Ueberfluss im Blute enthalten sind, in den Urin übergehen.

Bedeutung. Das Auftreten von Hämatoglobulin im Urin ist in doppelter Hinsicht für den Arzt wichtig.

1. zeigt dasselbe an, dass ein übermässiges pathologisches Zerfallen von Blutkörperchen stattgefunden hat. Hierbei sind zweierlei Fälle möglich, die man in der Praxis wohl unterscheiden muss:

a. Die Ursache der Blutzersetzung ist eine vorübergehende; die üblen Folgen beschränken sich auf den Verlust einer grösseren oder geringeren Menge von Blutkörperchen; die Prognose ist günstig; wie in den oben angeführten Beispielen.

b. Die Ursache der Blutzersetzung ist eine fortdauernde, es wird dadurch eine eigentliche Blutdissolution herbeigeführt, welche das Leben bedroht. Die Prognose ist ungünstig oder wenigstens zweifelhaft. So in Fällen von intensivem Scorbut, von Typhus mit Blutdissolution, von septischen Fiebern etc.

2. Wir wissen aus den Beobachtungen von *Meckel, Heschl, Frerichs,* namentlich aber aus den schönen Untersuchungen von *Jul. Planer* *), dass sich in gewissen Fällen, und zwar wahrscheinlich, wenn ein solches reichliches Freiwerden von Hämatoglobulin stattgefunden hat, körniges Pigment im Blute anhäufen und durch Verstopfung der Kapillargefässe, namentlich im Gehirne, gefähr-

*) Ueber das Vorkommen von Pigment im Blute. Zeitschr. d. Wiener Aerzte. 1854. S. 127 u. 280.

liche Folgen nach sich ziehen kann. Es erscheint daher räthlich, der Prognose wegen in allen solchen Fällen auch das Blut auf etwaige derartige Pigmentablagerungen microscopisch zu untersuchen.

Fett.

§. 88.

C. Mettenheimer. Archiv f. gemeinsch. Arbeiten. Bd. 1. Hft. 3. S. 374.

A. G. Lanz. De adipe in urina. Dorpati 1852.

L. Beale. London microsc. Journ. January 1853. 1. 2. — *Schmidt's* Jahrbuch. 1853. 7. S. 7.

Kletzinsky in *Heller's* Archiv. 1852. S. 287.

Unsere Kenntnisse über das Vorkommen und die Bedeutung der Fette im Urin sind noch sehr unvollkommen. Wir wissen nicht sicher, wie oft, in welcher Menge und unter welchen Bedingungen sich dasselbe im normalen Urin findet; und das Wenige, was bisher über sein Vorkommen in pathologischen Fällen bekannt geworden ist, erscheint ebenfalls nicht befriedigend. Dieser Gegenstand gehört daher zu denen, welche noch weiterer Aufklärung bedürfen; doch deutet das bereits bekannt gewordene darauf hin, dass das Vorkommen von Fett im Urin für die Erkennung und Beurtheilung mancher pathologischen Zustände, namentlich die Fettentartung der Nieren, von Wichtigkeit zu werden verspricht.

A. *Erkennung.* Um Fett im Urin nachzuweisen, bedient man sich der im §. 29 angegebenen Mittel. Man verfährt dabei am besten auf folgende Weise:

1. Bisweilen zeigt der Urin schon mit unbewaffnetem Auge erkennbare Fettaugen, denen ähnlich, welche auf einer Suppe schwimmen. Sie müssen noch näher geprüft werden, namentlich durch das sehr einfache Mittel, dass sie auf Papier Fettflecken machen, welche beim Trocknen nicht verschwinden. In allen solchen Fällen muss aber der Arzt, ehe er einen Fettgehalt des Urines annimmt, sich erst versichern, dass das Fett dem Urin nicht etwa zufällig — durch unreine öl- oder fetthaltige Uringläser, Nachtgeschirre, Arzneigläser etc. beigemischt worden ist — eine Quelle der Täuschung, die gar häufig vorkommt.

II. In anderen Fällen lässt sich das Fett durch das Microscop erkennen. Es erscheint unter der Form der allen microscopischen Beobachtern bekannten Fetttropfen oder Fettkörnchen, die theils frei im Urin vorkommen, theils in Zellen, Exsudatmassen, Faserstoffcylinder etc. eingeschlossen sind. Um sie zu finden, muss man entweder an der Oberfläche des Urines suchen, wohin die freien Fetttropfen wegen ihres geringen specifischen Gewichtes

aufzusteigen pflegen, oder am Boden, wenn das Fett in Sedimente bildende Zellen oder Coagula eingeschlossen ist.

3. Das Fett kann aber auch so fein im Urin vertheilt sein, dass es auch durch die microscopische Untersuchung nicht sicher erkannt wird. Dann bleibt nichts übrig, als das Fett auf chemischem Wege nachzuweisen, wie dies §. 29 C. und S. 204 unter 15 angegeben ist.

B. *Bedeutung.* So viel sich bis jetzt beurtheilen lässt, hat ein Fettgehalt des Urines, wenn er nicht ganz vorübergehend auftritt, sondern längere Zeit anhält, für den Arzt hauptsächlich dadurch Wichtigkeit, dass man daraus die Gegenwart einer fettigen Entartung der Nieren vermuthen kann, die entweder für sich auftritt (Fettniere) oder mit Schrumpfung des Organes verbunden, als eine der verschiedenen Formen des sogen. Morbus Brightii. Im letzteren Falle hat die Fettbildung ihren Sitz entweder in den Secretionszellen der Niere (Epitelien der Harnkanäle), oder entsteht durch eine Fettmetamorphose von in die Nieren abgelagerten Exsudaten.

Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass ein Fettgehalt des Urines neben der genannten Quelle auch noch von anderen Ursachen abhängen kann:

von einer fettigen Degeneration der Epitelialzellen der Harnleiter und der Harnblase;

von einem übermässigen Fettgehalt des Blutes, wodurch möglicherweise ebenfalls ein Uebergang von Fett in den Urin bedingt werden könnte, ohne dass gleichzeitig eine fettige Entartung des Nierenparenchyms zugegen ist.

Für eine genauere Würdigung dieser Verhältnisse wird es meist nothwendig sein, den Fettgehalt des Urines auch quantitativ zu bestimmen, entweder approximativ durch Abschätzung, oder genauer, durch chemische Extraction und Wägung der Fettmenge, welche in einer bestimmten Zeit, etwa 24 Stunden, durch den Urin entleert wird. Eine solche quantitative Bestimmung des Fettes wäre nach §. 72 auszuführen, oder besser noch nach *Kletzinsky*, der den abgedampften Urin erst mit Alkohol, dem ein Paar Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, aufkocht, dann wieder im Wasserbade zur Trockne verdampft und jetzt erst mit Aether auszieht. Durch dieses Verfahren wird die organische Substanz für die nachfolgende Entfettung durch Aether mehr aufgeschlossen, und es wird das etwa vorhandene verseifte Fett seiner alkalischen Basis beraubt und dem Aetherauszuge einverleibt. Dergleichen Fettbestimmungen sind jedoch mühsam und zeitraubend. Auch sind bis jetzt nur wenige gemacht worden, und namentlich sind mir keine solchen Untersuchungen bekannt, bei welchen die

Menge des ausgeschiedenen Fettes auf eine bestimmte Secretionszeit, etwa 24 Stunden, berechnet worden wäre. Daher fehlt auch bis jetzt der Anhaltspunct für Vergleichungen. Doch können folgende Erfahrungen einstweilen zur Orientirung dienen:

Kletzinsky fand im Urin von verschiedenen Personen, die an Morbus Brightii litten, folgenden Fettgehalt in 1000 Theilen Harn: 0,24 — 0,26 — 0,28 — 0,35 — 0,37 — 0,48 — 1,27.

Beale dagegen will in einem Falle in 1000 Theilen Harn gegen 14 Theile Fett gefunden haben.

Gallenfarbestoffe.

§. 89.

Die im Harn vorkommenden Gallenfarbestoffe sind Cholepyrrhin und Biliverdin. Das Verfahren, sie nachzuweisen, siehe im §. 23.

Bedeutung. In seltenen Fällen kommen Spuren von Gallenfarbestoff im Urine ganz gesunder Personen vor, namentlich in der heissen Jahreszeit *).

In grösserer Menge finden sich dieselben nur bei Gelbsucht (Ikterus).

Ihr Vorkommen ist so zu erklären. Die Galle, deren natürlicher Abfluss aus der Leber in den Darm aus irgend einem Grunde erschwert oder aufgehoben ist, gelangt durch Resorption in das Blut. Die im Blute angehäuften Gallenfarbestoffe gehen aus demselben in alle Secretionen, namentlich aber in den Urin über. Ob eine primäre Anhäufung von Gallenfarbestoff im Blute vorkommen kann, in der Weise, dass derselbe nicht von abgesondertor und wieder resorbirter Galle herrührt, sondern ohne vorher einen Bestandtheil der Galle gebildet zu haben, unmittelbar in den Urin übergeht, ist sehr zweifelhaft.

Da man die Gelbsucht in der Regel an anderen Zeichen als an dem Gallenfarbestoff des Urines zu erkennen im Stande ist, so hat das Vorkommen der Gallenpigmente im Urin keine grosse diagnostische Wichtigkeit — höchstens in den Fällen, wo bei schwacher ikterischer Färbung der Haut, Augenconjunctiva etc. die Diagnose des Ikterus zweifelhaft bleibt, kann der Nachweis von Gallenfarbestoffen im Urin dieselbe sichern.

In der Regel herrscht im Urin von den beiden Gallenpigmenten das Biliverdin vor, seltner das Cholepyrrhin; bisweilen findet man nur Biliverdin ohne Cholepyrrhin. Da das Cholepyr-

*) *Scherer* Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57. S. 180—195.

rhin der ursprüngliche, das Biliverdin ein veränderter Gallenfarbestoff zu sein scheint, so deutet dieser Umstand darauf hin, dass beim Ikterus der grössere Theil des Gallenpigmentes entweder während seiner Resorption, oder nach derselben im Blute oder während seines Ueberganges in den Urin eine Veränderung erleidet.

Gallensäuren.

§. 90.

Die im Urin bisweilen vorkommende Gallensäure ist die Cholsäure, oder vielmehr die beiden Paarlinge derselben, die Taurochol- und Glycocholsäure. Man entdeckt sie auf die im §. 24 angegebene Weise: durch Abdampfen des Urines, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Behandeln des Alkoholextractes mit Zucker und Schwefelsäure (*Pettenkofer'sche* Probe).

Vorkommen und Bedeutung. Man hat die Cholsäure bis jetzt nur selten im Urine nachgewiesen, wahrscheinlich aber nur desshalb, weil man bis jetzt nur selten nach ihr gesucht hat. Aus den bisherigen Beobachtungen ergiebt sich nicht, dass ihr Vorkommen im Urin in bestimmter Beziehung zu gewissen Krankheiten stünde.

Im Normalzustande wird beständig eine beträchtliche Menge Cholsäure mit der Galle in den Darm ergossen. Der bei weitem grösste Theil derselben wird wieder resorbirt und geht in's Blut zurück: in diesem aber wird die Cholsäure auf eine noch nicht näher gekannte Weise verändert und verschwindet als solche. Tritt diese Veränderung im Blute nicht ein, so dass sich die Cholsäure im Blute anhäuft, dann kann wahrscheinlich ein Theil derselben in den Urin übergehen. Bis jetzt kennen wir die Bedingungen nicht hinreichend, welche dies Verschwinden der Cholsäure im Blute verhindern und ihren Uebergang in den Urin begünstigen; erst wenn wir diese Bedingungen besser kennen gelernt haben, wird der Arzt im Stande sein, das Vorkommen der Cholsäure im Urin in seiner diagnostischen und prognostischen Bedeutung vollkommen zu würdigen. Doch lassen sich an das, was wir bis jetzt über diese Verhältnisse wissen, bereits einige Betrachtungen knüpfen; so folgende:

Es ist durchaus nicht befremdlich, warum wir bei Ikterus bei einem reichlichen Gehalt des Harnes an Gallenfarbestoffen in der Regel in demselben keine Cholsäure finden. Bei verhindertem Abfluss der Galle in den Darm müssen die Gallenfarbestoffe, denen der normale Weg, aus denen sie, in Verbindung mit den Faeces, aus dem Körper treten, verschlossen ist, einen ungewöhn-

lichen Weg einschlagen; sie werden zum Theil mit dem Urin ausgeleert. Die Cholsäure dagegen tritt bereits im Normalzustande grösstentheils wieder in's Blut zurück, um dort zu verschwinden, und da beim Ikterus in diesen Verhältnissen keine Veränderung eintritt, so ist es vollkommen begreiflich, warum bei dieser Krankheit in der Regel die Cholsäure im Urin vermisst wird.

Ferner: Da das Verschwinden der Cholsäure nicht in der Leber, sondern im Blute erfolgt, so dürfen wir in der Regel auch nicht bei Leberkrankheiten Cholsäure im Harn zu finden erwarten, sondern bei solchen Blutkrankheiten, bei denen der normale Umsatz der Cholsäure im Blute gehindert oder beschränkt ist. Nur bei solchen Leberkrankheiten wird sich voraussichtlich diese Säure im Harn zeigen, welche mit einer vermehrten Gallenbildung einhergehen, in deren Folge sich so viel Cholsäure im Blute anhäuft, dass der normale Umsatz derselben nicht vollständig erfolgen kann.

Zucker.

§. 91.

Um Zucker im Urin nachzuweisen, verfahre man nach §. 20 D. Enthält der Urin grössere Mengen Zucker, so hat die Erkennung desselben für den einigermassen Geübten keine Schwierigkeit. Die dunkelbraunrothe Farbe, welche ein mit Aetzkali versetzter zuckerhaltiger Urin annimmt, wenn er längere Zeit gekocht wird, sichert die Diagnose hinlänglich. Die Gegenprobe mit Aetznatron oder Aetzkali und schwefelsaurem Kupfer dient zur Bestätigung. In Bezug auf letztere Probe ist jedoch eine gewisse Vorsicht nöthig, deren Unterlassung leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Wenn nämlich die S. 169 B. beschriebene Kupferlösung (*Fehling'sche* oder *Barreswill'sche* Probeflüssigkeit) nicht frisch bereitet ist, sondern längere Zeit aufbewahrt wurde, so tritt leicht eine Zersetzung der in ihr enthaltenen Weinsäure ein, wodurch beim Gebrauch derselben, namentlich beim Kochen, in jeder Flüssigkeit, ohne alle Gegenwart von Zucker, eine scheinbare Zuckerreaction entsteht *). Aus diesem Grunde erscheint es räthlich, die erwähnte Kupferlösung nie lange aufzubewahren, sondern vor jedem Versuch frisch zu bereiten.

In Fällen, wo die genannten Proben kein entscheidendes Resultat geben, kann man sicher sein, dass der fragliche Urin keine erhebliche Menge Zucker enthält. Bisweilen liegt dem Arzt daran, in einem solchen Falle zu wissen, ob der Urin ganz frei

*) *Kletzinsky* in *Heller's* Archiv. 1853. Heft 1. S. 20.

von Zucker ist, oder ob er eine ganz kleine Quantität, eine Spur desselben, enthält. Diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, ist schwierig und umständlich. Man muss dann alle die Vorsichtsmaasregeln anwenden, welche auf S. 66 vorgeschrieben wurden (Herstellung eines Alkoholextractes des abgedampften Urines, eines Kalisaccharates etc.).

Um den Zuckergehalt eines Urines genau quantitativ zu ermitteln, verfahre man nach §. 64. Die dort beschriebenen Methoden der Analyse sind jedoch ziemlich umständlich, werden daher vom Arzte nicht leicht angestellt, sondern in der Regel von demselben einem Chemiker überlassen werden. Um den Gang der Zuckerausscheidung genau kennen zu lernen, versäume man nicht, die producirte Zuckermenge auf eine Zeiteinheit zu reduciren (x Grms. Zucker werden in einer Stunde abgeschieden). Viel rascher als auf chemischem Wege lässt sich der Zuckergehalt eines Urines mit Hülfe eines Polarisationsapparates (Saccharimeter) bestimmen, der in sehr kurzer Zeit hinreichend genaue Resultate giebt.

Man hat auch versucht, aus dem specifischen Gewicht eines diabetischen Urines den Zuckergehalt desselben quantitativ zu bestimmen und zu diesem Zwecke Tabellen entworfen, die angeben sollen, wie viel Zucker ein Urin von einem bestimmten specifischen Gewicht enthält. Diese Methode ist in England sehr gebräuchlich, ist aber, wie *Bence Jones* gezeigt hat, sehr ungenau und nicht einmal zu approximativen Bestimmungen brauchbar *).

Da die oben erwähnten Methoden, den Zuckergehalt eines Urines quantitativ zu bestimmen, schwierig und umständlich sind, so habe ich in der letzteren Zeit eine andere Methode ausgebildet, die zwar kein ganz genaues, nur ein approximatives Resultat giebt, aber viel einfacher ist und für ärztliche Zwecke, bei denen es

*) *Bence Jones* Medical Times and Gazette. Febr. 4. 1854, theilt folgende sehr schlagende Beispiele mit:

Urin	von	1023	specif.	Gew.	enthielt	in 1	Unze	2,2 Grms.	Zucker.
„	„	1025	„	„	„	„		2,1 „	„
„	„	1026	„	„	„	„		4,0 „	„
„	„	1027	„	„	„	„		2,3 „	„
„	„	1027	„	„	„	„		4,5 „	„
„	„	1028	„	„	„	„		14,5 „	„
„	„	1029	„	„	„	„		8,3 „	„
„	„	1030	„	„	„	„		3,6 „	„
„	„	1030	„	„	„	„		7,25 „	„
„	„	1031	„	„	„	„		14,5 „	„

u. s. f.

meist nur darauf ankommt, zu wissen, wie viel Zucker ungefähr ein diabetischer Urin enthält, und namentlich ob sein Zuckergehalt zu- oder abgenommen hat, in der Regel vollkommen ausreicht. Sie gründet sich darauf, dass zuckerhaltiger Urin mit Aetzkali gekocht, eine gelbbraune Farbe annimmt und dass sich aus der Intensität dieser Farbe mit Hülfe einer Farbenskala der Zuckergehalt auf ähnliche Weise quantitativ bestimmen lässt, wie der Farbestoffgehalt des Urines (§. 54).

Das Verfahren dabei ist folgendes: Zuerst bildet man sich eine Farbenskala. Man nimmt eine genaue abgewogene Menge (½ bis 1 Gramm) Traubenzucker oder, wenn man sich diesen nicht rein verschaffen kann, gewöhnlichen Rohrzucker und löst denselben in 20 bis 30 CCm. destillirten Wassers. (Hat man Rohrzucker genommen, so setzt man etwas Schwefelsäure zu und kocht längere Zeit, bis aller Rohrzucker in Traubenzucker umgewandelt ist.) Zur Traubenzuckerlösung setzt man das doppelte Volumen einer ziemlich concentrirten Aetzkalilauge, kocht 5 Minuten und lässt ½ Stunde stehen. Dann verdünnt man die Flüssigkeit, welche eine dunkelschwarzbraune Farbe angenommen hat, mit so viel Wasser, dass auf 1 CCm. 10 Mgr. Zucker kommen. Aus dieser Flüssigkeit bereitet man sich in folgender Weise eine Farbenskala. Man nimmt 6 Probirröhren von möglichst gleichem Durchmesser: in die erste misst man 19 Theile Wasser und 1 Theil der gefärbten Flüssigkeit — in die zweite 9 Theile Wasser und 1 Theil Flüssigkeit — in die dritte 8½ Wasser und 1½ Flüssigkeit — in die vierte 8 Wasser und 2 Flüssigkeit etc. und erhält so eine Skala, deren Glieder in 1 CCm. ½, 1, 1½, 2, 2½, 3 Mgr. Zucker enthalten. Hält man das Gestell mit den Probirröhren gegen ein Fenster und betrachtet die Skala bei durchfallendem Lichte, so kann man bei einiger Uebung die Verschiedenheit der einzelnen Glieder in Bezug auf ihre Farbenintensität sehr wohl erkennen.

Man nimmt nun eine abgemessene Menge (10 bis 20 CCm.) von dem zu untersuchenden zuckerhaltigen Urin, kocht ihn mit wenigstens dem gleichen Volumen Aetzkalilauge, lässt ihn ½ Stunde stehen, bis die dunkelbraune Färbung sich vollkommen ausgebildet hat und verdünnt ihn dann mit soviel Wasser, dass er in der Intensität der Färbung mit einem Gliede der Farbenskala möglichst nahe zusammentrifft. Man erfährt nun approximativ, wieviel 1 CCm. des verdünnten Urines Zucker enthält und kann daraus sehr leicht den Gesammtzuckergehalt des zur Untersuchung verwandten Urines berechnen.

Bedeutung. Das Vorkommen des Zuckers im Urin zu erklä- ren, ist gegenwärtig noch sehr schwierig. Dessbalb erscheint



räthlich, hier zunächst diejenigen Verhältnisse in's Auge zu fassen, welche für den praktischen Arzt von Wichtigkeit sind.

Vom ärztlichen Standpunkte aus sind 2 Fälle zu unterscheiden:

1. Der Urin enthält Zucker, nicht blos in reichlicher Menge, sondern auch längere Zeit hindurch und constant (nur im nüchternen Zustande entleeren solche Personen bisweilen einen zuckerfreien Urin).

2. Der Urin enthält nur Spuren von Zucker oder nur vorübergehend, eine kurze Zeit lang, oder intermittirend — von Zeit zu Zeit mit freien Intervallen — etwas mehr davon.

Im ersten Falle muss man annehmen, dass die unter dem Namen Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus — Glycosurie) bekannte Krankheit zugegen sei. Es sind dann in der Regel noch andere Zeichen vorhanden, welche als Anhaltspunkte für die Diagnose und Prognose dienen können: sehr reichlicher Urin von hohem specifischem Gewicht, grosser Durst, Abmagerung, trockne Haut etc. Es scheint hier nicht der Ort, in eine ausführliche Schilderung des Wesens, der Ursachen, des Verlaufes und der Complicationen des Diabetes mellitus einzugehen, und es mag hier nur die Bemerkung Platz finden, dass der Arzt in allen solchen Fällen berechtigt ist, eine, wenn auch nicht absolut ungünstige, doch mindestens sehr zweifelhafte Prognose zu stellen.

Der zweite Fall, dass der Urin nur Spuren von Zucker oder ganz vorübergehend etwas grössere Mengen desselben enthält, wird im Gefolge sehr verschiedener Krankheiten, ja bei ganz gesunden Personen, beobachtet. Die Ursache davon wird bis jetzt von verschiedenen Physiologen in sehr verschiedenen Verhältnissen gesucht: in einem übermässigen Genuss von Zucker und stärkehaltigen Substanzen, in Störungen der Thätigkeit des Gehirnes und Nervensystemes, namentlich der Medulla oblongata, in Verminderung der Respirationsthätigkeit und Sauerstoffaufnahme, in übermässiger Zuckerproduction der Leber, in Verminderung der Alkalien im Blute. Es wird immer räthlich sein, wenn der Arzt in einem solchen Falle seine Aufmerksamkeit auf diese ursächlichen Momente richtet, zu ermitteln sucht, ob etwa eines derselben vorliegt und darnach seine Therapie einrichtet. Aber eine ganz befriedigende Erklärung und Behandlung eines solchen Falles wird erst in späterer Zeit möglich werden, wenn die erwähnten, zum Theil noch streitigen Momente, genauer eruirt und ihr Einfluss auf die Zuckerabscheidung durch den Urin genauer bekannt sein wird, als dies gegenwärtig der Fall ist.

Zufällige abnorme Bestandtheile.

§. 92.

Hieher gehören sehr verschiedenartige ungewöhnliche Urinbestandtheile, die ihr Auftreten im Harn dem Umstande verdanken, dass Bestandtheile von Speisen, Getränken, Arzneien etc. unverändert oder verändert in den Urin übergehen, und dadurch denselben abnorm machen, ohne dass dieser Abnormität eine pathologische Bedeutung zukommt.

Bereits früher war an verschiedenen Stellen von solchen zufälligen Urinbestandtheilen, ihrer Erkennung und Deutung die Rede (§. 48 S. 118 ff. S. 231, 237). Bisher waren dieselben vorzugsweise für den Chemiker und Physiologen von Interesse: für den ersteren, weil sie ihn mit manchen Zersetzungsproducten complicirter, organischer Substanzen bekannt machten: für den letzteren, weil sie Aufschluss gaben über die Veränderungen, welche verschiedene Stoffe im Innern des menschlichen und thierischen Organismus erleiden und dadurch auf manche Punkte des intermediären Stoffwechsels Licht warfen.

Aber auch für den Arzt sind sie nicht ohne Bedeutung und werden mit der Zeit eine noch viel grössere gewinnen. Derselbe vermag aus ihrer Gegenwart zu erkennen oder zu vermuthen, dass ein Kranker gewisse Speisen, Getränke oder Arzneien genossen hat. So verrathen sich Spargel, Terpentinöl, Safran, Cubeben etc. durch den Geruch des Urines; manche Pflanzenstoffe, wie Rheum, Senna, gewisse pigmenthaltige Wurzeln und Früchte, durch die Farbe des Harnes; während andere in den Urin übergehende Stoffe durch eine chemische Untersuchung nachgewiesen werden können.

Noch wichtiger ist für den Arzt die Frage, ob und in welcher Quantität gewisse Arzneimittel durch den Urin wieder abgeschieden werden? da von der Beantwortung derselben häufig die Bestimmung abhängt, ob ein Kranker solche Arzneien länger fortgebrauchen oder aussetzen soll (vgl. S. 231). Leider sind unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht bis jetzt noch sehr dürftig und gegenwärtig wird der Therapeut nur selten aus der Untersuchung des Urines die Indication für den Fortgebrauch oder das Aussetzen eines Arzneimittels zu entnehmen im Stande sein, daher es für den Augenblick genügen mag, diesen Gegenstand hier zu erwähnen und zu weiteren Untersuchungen aufzumuntern.

IV. Harnsedimente.

§. 93.

Unter Harnsedimenten versteht man das Auftreten von festen, nicht gelösten Substanzen im Urin, welche, anfangs meist in demselben suspendirt, nach kürzerer oder längerer Zeit sich absetzen und einen Niederschlag bilden. Der Niederschlag erfolgt um so rascher und vollständiger, je gröber und schwerer, um so langsamer und unvollständiger, je feiner und leichter die suspendirten festen Theile sind.

Geringe, aus sehr kleinen Molekeln bestehende Sedimente, welche sich nur schwer absetzen und beim Schütteln sehr leicht wieder vertheilen, dann nur an einer trüben Beschaffenheit und verminderten Durchsichtigkeit des Urines erkennbar sind, nennt man Trübungen (Wolken — nubeculae). Sedimente, welche aus grösseren, schon für das unbewaffnete Auge deutlich sichtbaren, kleinen Sandkörnern ähnlichen Theilen bestehen, heissen Harnsand, Harngries.

Die Harnsedimente haben für den praktischen Arzt eine grosse Wichtigkeit, weil man aus ihnen häufig schnell, ja augenblicklich gewisse Veränderungen des Urines erkennt, zu deren Nachweis ausserdem eine, oft sehr mühsame chemische Untersuchung nothwendig wäre. Bisweilen freilich ist zur Bestimmung der Natur eines Urinsedimentes noch eine chemische Reaction nöthig, öfters noch eine microscopische Untersuchung, und gerade die Harnsedimente gehören zu den Gegenständen, bei denen ein gewissenhafter Arzt zu einer genauen Diagnose das Microscop häufig nicht entbehren kann.

Die semiotische Bedeutung der Harnsedimente ist wie die des Urines überhaupt eine doppelte.

1. geben sie Aufschluss über gewisse Veränderungen des allgemeinen Stoffwechsels bei Kranken. Sie lehren den Arzt dass eine ungewöhnlich grosse Menge von gewissen Stoffen durch den Urin ausgeleert und demnach im Organismus producirt worden sei, so z. B. von Harnsäure, Hippursäure, Oxalsäure etc. Man erfährt durch sie meist rasch, oft mit einem Blick, häufig mit absoluter Gewissheit, bisweilen freilich nur mit Wahrscheinlichkeit, aber doch meist auf eine für die ärztlichen Zwecke genügende Weise Manches, zu dessen Feststellung der Chemiker mühsame Untersuchungen nöthig hat.

2. erkennt man aus ihnen gewisse örtliche Krankheitsprozesse des uropoëtischen Systemes. So schliesst man aus einem

eiterigen Urinsediment auf das Vorhandensein eines Eiterungsprozesses in irgend einem Theile der Harnwerkzeuge; aus einem Sediment, welches aus Harncylindern besteht, auf gewisse krankhafte Veränderungen des Nierenparenchyms, aus der chemischen Beschaffenheit von Harngries auf die Natur und chemische Constitution von Harnsteinen, deren Gegenwart durch andere bekannte Mittel diagnosticirt wurde etc.

Einige Harnsedimente bilden sich erst, nachdem der Urin bereits aus den Harnwegen entleert worden ist, andere dagegen entstehen bereits innerhalb der Harnwerkzeuge. Aus letzeren können unter günstigen Umständen Harnconcretionen (Harnsteine) hervorgehen; aus ersteren natürlich nicht. Desshalb hat in vielen Fällen die Entscheidung der Frage eine praktische Wichtigkeit, ob ein Harnsediment bereits im frischgelassenen Urin vorhanden ist, oder sich erst nach dessen Entleerung gebildet hat.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen der Harnsedimente überhaupt, wenden wir uns nun zur Bedeutung der einzelnen Formen.

A. Krystallinische Sedimente.

Sedimente von Harnsäure und harnsauren Salzen.

§. 94.

Sedimente, welche aus Harnsäure und harnsauren Salzen bestehen, kommen im Urin sehr häufig vor; namentlich bei akuten fieberhaften Krankheitsprozessen sind derartige Harnsedimente sehr häufig, viel häufiger als alle übrigen Harnsedimente zusammengenommen.

Die Erkennung derselben s. §. 36 und 37.

Die Bedingungen ihrer Bildung sind in der Regel complicirt und es ist im concreten Falle oft schwierig zu ermitteln, wie weit das eine oder andere der sogleich zu nennenden ursächlichen Momente wirksam ist.

Die Harnsäure bildet einen normalen Bestandtheil des Urines. Sie ist aber in demselben nur schwer und in geringer Menge löslich. So wie nun Veränderungen im Harne eintreten, welche bewirken, dass nicht mehr alle im Urin enthaltene Harnsäure aufgelöst erhalten werden kann, so wird sich der Theil derselben, welcher nicht länger löslich ist, als Sediment abscheiden.

Diese Veränderungen des Harnes, welche die Bildung von harnsauren Sedimenten begleiten, lassen sich in zwei Gruppen bringen, deren Unterscheidung eine grosse praktische Wichtigkeit hat:

1. die Menge der Harnsäure, welche innerhalb eines gewissen Zeitabschnittes (1 Stunde, 24 Stunden) in den Urin übergeht, ist grösser als gewöhnlich. In diesem Falle kann also der Arzt aus der Gegenwart eines harnsauren Sedimentes auf eine vermehrte Harnsäurebildung im Organismus oder wenigstens auf eine vermehrte Harnsäureausscheidung durch die Nieren schliessen.

2. wenn jedoch der abgesonderte Urin sehr arm an Wasser oder mit anderen Worten sehr sparsam ist, kann sich ein harnsaures Sediment in demselben bilden, ohne dass die stündliche Harnsäureabscheidung grösser ist als gewöhnlich.

Ein harnsaures Sediment im Urin ist demnach nicht, wie manche Aerzte zu glauben scheinen, ein Zeichen, dass die Bildung und Ausscheidung der Harnsäure absolut vermehrt ist. Ein solcher Schluss ist erst dann gerechtfertigt, wenn man nach §. 67 die Menge der Harnsäure, welche innerhalb einer gewissen Zeit (einer bekannten Anzahl von Stunden) entleert wird, quantitativ bestimmt und gefunden hat, dass dieselbe die Normalmenge übersteigt.

Die Ursachen und Bedingungen, welche die Entstehung eines harnsauren Sedimentes veranlassen, sind gewöhnlich folgende:

1. Die harnsauren Salze sind in warmem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem. Wir sehen daher ein aus ihnen bestehendes Sediment dann erscheinen, wenn ein die Temperatur des menschlichen Körpers an sich tragender, mit diesen Salzen nahezu gesättigter Urin erkaltet. Daher sehen wir so häufig in einem Urin, der bei seiner Entleerung vollkommen klar ist, später, wenn derselbe die Körperwärme verloren hat und erkaltet ist, eine Trübung durch Abscheidung harnsaurer Salze eintreten.

Es ist klar, dass nicht leicht ein aus diesem Grunde entstehendes harnsaures Urinsediment innerhalb des lebenden Körpers auftreten kann, weil, einzelne höchst seltene Fälle ausgenommen, der Urin nie die dazu nöthige Abkühlung innerhalb der Harnwege erleiden wird. Wohl aber kann es vorkommen, dass ein mit harnsauren Salzen gesättigter Urin innerhalb der Harnwege durch endosmotische Wechselwirkung eine weitere Concentration erleidet, so dass ein Theil seiner harnsauren Salze unlöslich werden, herausfallen und noch innerhalb der Harnwege ein Sediment bilden kann — doch scheint auch dieser Fall sehr selten vorzukommen.

2. Die neutralen harnsauren Salze sind leichter löslich als die sauren und diese leichter als die freie Harnsäure. Wenn daher in einem an neutralen harnsauren Salzen sehr reichen Urin sich dieselben aus irgend einem Grunde in saure Salze oder in freie Harnsäure umsetzen, so entsteht ein Sediment.

Wir sehen diesen Vorgang ausserhalb des Körpers eintreten

bei der sauren Harngährung (s. S. 6). Aber auch innerhalb des Körpers können aus diesem Grunde harnsaure Sedimente auftreten, indem entweder, wahrscheinlich ziemlich selten, eine saure Harngährung bereits innerhalb des Körpers eintritt, oder, was häufiger vorzukommen scheint, indem zu einem innerhalb der Harnwege befindlichen schwach sauren, oder selbst alkalischen Urin, der reich an neutralen harnsauren Salzen ist, durch Veränderung der Absonderung ein stark saurer Urin zugemischt wird, welcher den neutralen harnsauren Salzen ihre Basen zum Theil oder vollständig entzieht.

Wahrscheinlich kann die Harngährung auch noch auf andere Weise, als durch Säurebildung zur Entstehung von harnsauren Sedimenten Veranlassung geben. Die Harnpigmente nämlich scheinen wesentlich zur Lösung der Harnsäure im Urin mitbeizutragen. Wenn nun durch die Harngährung das Harnpigment zum Theil verändert und zersetzt worden ist, so fallen die harnsauren Salze zum Theil aus dem Urin nieder.

So viel über die Theorie der Bildung dieser Sedimente: wenden wir uns nun zu ihrer praktischen Bedeutung.

Am häufigsten erscheinen harnsaure Sedimente bei akuten fieberhaften Krankheiten oder bei fieberhaften Exacerbationen chronischer Leiden. Hier sind fast immer mehrere der oben genannten disponirenden Ursachen gleichzeitig vorhanden: Verminderung des Harnwassers, also der Urinmenge, absolute Vermehrung der Harnsäure, stark saurer Urin, reicher Pigmentgehalt desselben. Das Sediment erscheint in diesem Falle meist erst einige Zeit nach der Entleerung des Urines und sein Auftreten wird bedingt theils durch das Erkalten des Urines, theils durch die beginnende Harngährung und Zersetzung der Farbestoffe, an welchen solche Fieberurine sehr reich zu sein pflegen.

Das Aussehen solcher Sedimente ist sehr verschieden, sie sind bald lehmfarbig, bald ziegelroth, rosa, zimmtfarbig — unter den Microscop erscheinen sie meist ganz feinkörnig. Sie bestehen in der Regel aus neutralen oder sauren harnsauren Salzen, deren Basis meist Natron, seltener Ammoniak oder Kalk bildet.

Ihr einfachstes diagnostisches Merkmal besteht darin, dass der trübgewordene Urin sich durch Erwärmen aufhellt, nach dem Erkalten jedoch wieder trübt.

Die Bedeutung derselben beruht darauf, dass sie gewisse den meisten fieberhaften Krankheiten zukommende Veränderungen des Stoffwechsels anzeigen (vermehrte Bildung von Harnsäure und Farbestoff neben verminderter Wasserausscheidung durch den Urin). Man betrachtet dieselben häufig als kritisch. Dies hat bisweilen insoferne einen Sinn, als die Ausleerung einer



schüssigen Harnsäuremenge aus dem Blute ein günstiger Umstand sein kann, während eine Zurückhaltung derselben im Blute üble Folgen nach sich ziehen würde. Oft aber haben sie entschieden keine kritische Bedeutung, wenigstens für die Krankheit, welche sie begleiten. Denn man sieht häufig auch nach ihrer Erscheinung die Hauptkrankheitserscheinungen noch längere Zeit ungeschwächt fortdauern.

Bisweilen stellen sich solche Sedimente bei ganz Gesunden ein, wenn die oben erwähnten Bedingungen vorhanden sind; so nach grossen körperlichen Anstrengungen, reichlichen Mahlzeiten, reichlichem Schweiss und desshalb verminderter Urinabsonderung, daher z. B. nach einer durchschwärmten Nacht, einer anstrengenden Fusstour im heissen Sommer.

Da solche Sedimente fast immer erst ausserhalb des Körpers entstehen, so geben sie nur selten Veranlassung zur Bildung von Harnconcretionen.

Die Bestimmungen der Base, an welche die Harnsäure in einem solchen Sediment gebunden ist, d. h. die Entscheidung der Frage, ob ein derartiges Sediment aus harnsaurem Natron oder harnsaurem Ammoniak oder harnsaurem Kalk besteht, hat bis jetzt noch keine praktische Bedeutung.

Seltener enthält der Urin Sedimente von Harnsäure. Diese treten gewöhnlich in grösseren, oft schon mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Krystallen oder krystallinischen Massen auf, bald allein bald in Sedimente von harnsauren Salzen eingebettet. Derartige Sedimente entstehen dann, wenn der Harn aus einem der oben erwähnten Gründe sauer wird und jedes Sediment aus harnsauren Salzen lässt sich durch Zusatz einer Säure künstlich in ein solches krystallinisches Sediment von Harnsäure umwandeln.

In diesem Falle ist es wichtig, darauf zu achten, ob das Sediment sich erst nach der Entleerung des Urines bildet, oder bereits vorher in den Harnwegen, den Nieren, der Blase. Das Letztere hat darum eine grosse praktische Bedeutung, weil man bei längerer Dauer Veranlassung hat, zu fürchten, dass sich bei einem solchen Kranken harnsaure Nieren- oder Blasensteine bilden möchten.

Hippursäure.

§. 95.

W. Duchek. Das Vorkommen der Hippursäure im Harn des Menschen. Prager Vierteljahrschr. 1854. Bd. 3. S. 25 – 32.

Wir betrachten die Hippursäure hier unter den Sedimenten, weil dieselbe in den Fällen, wo sie für den Arzt eine Bedeutung



hat, meist als Sediment vorkommt und in dieser Form leichter und rascher durch das Microscop erkannt wird, als wenn man sie auf rein chemischem Wege durch Abdampfen des Harnes etc. (vgl. S. 31) nachzuweisen unternimmt.

Sedimente von Hippursäure sind verhältnissmässig selten. Sie erscheinen unter dem Microscop als Krystalle von rhombischen Prismen, bisweilen nadelförmig (Taf. 1. Fig. 1). Man könnte sie etwa mit Krystallen von Harnsäure oder von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia verwechseln. Von letzteren unterscheiden sie sich sehr leicht dadurch, dass sie bei Zusatz von Salzsäure nicht verschwinden, von den ersteren dadurch, dass sie die für Harnsäure charakteristische Murexidreaction nicht zeigen. Bisweilen besteht ein Sediment aus einer Mischung von Hippursäure- und Harnsäure-Krystallen, und einigemale habe ich gesehen, dass nadelförmige Krystalle von Hippursäure wie Spiesse grösseren Krystallen von Harnsäure aufsassen. In solchen Fällen thut man am besten, das Sediment auf einem Filtrum zu sammeln und dann mit Alkohol auszukochen. Dieser löst nur die Hippursäure und hinterlässt die Harnsäure ungelöst. Durch Abdampfen oder Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man die Hippursäure isolirt in Krystallen, die man auf die im §. 6 angegebene Weise näher prüfen und mit Sicherheit bestimmen kann.

Die Ursachen, welche bewirken, dass sich die Hippursäure als Sediment ausscheidet, sind ganz dieselben wie die bei der Harnsäure angegebenen.

Bedeutung. Reichliche Ausscheidungen von Hippursäure finden sich im Urin bei ganz Gesunden nach dem reichlichen Genuss von Obst, namentlich der Früchte von Prune Claude *(Duchek)*, dann nach dem Einnehmen von Benzoesäure und Zimmtsäure welche sich im Körper in Hippursäure umwandeln und als solche durch den Urin wieder ausgeschieden werden.

Auch bei Kranken wird der Arzt, wenn er einen reichlichen Gehalt von Hippursäure im Urin findet, immer zuerst zu untersuchen haben, ob nicht jene Ursachen (der Genuss von Früchten oder von Benzoesäure etc.) denselben veranlasst haben. Doch kann ohne allen Zweifel ein reichlicher Hippursäuregehalt des Urines auch in krankhaften Veränderungen des Stoffwechsels seinen Grund haben. So fand man Hippursäure in grosser Menge in saurem Fieberurin, in dem sie zum grossen Theil die saure Reaction bedingen soll *(Lehmann)*, man fand sie ferner bei Diabetes, Veitstanz etc. Bis jetzt sind jedoch die Beobachtungen über das Vorkommen der Hippursäure im Urine von Kranken noch so lückenhaft, dass sich gegenwärtig durchaus Nichts darüber an-

geben lässt, ob und inwieferne dieses Vorkommen für Diagnose, Prognose und Therapie solcher Fälle Wichtigkeit besitzt.

Die Ansicht, dass bei Neigung zu übermässiger Harnsäurebildung diese durch den Gebrauch von Benzoesäure getilgt werden könne, indem sich dann anstatt der Harnsäure Hippursäure bilde *(Ure, Keller)*, hat sich als unbegründet erwiesen und damit auch die vorgeschlagene Anwendung von Benzoesäure als Heilmittel gegen harnsaure Diathese als unpraktisch.

Phosphorsaure Erden. Erdphosphate.

(Phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia [Tripelphosphat].)

§. 96.

Phosphorsaure Erden kommen sehr häufig als Harnsediment vor, und zwar im Gegensatz gegen die harnsauren Sedimente vorzugsweise in chronischen Krankheiten und in alkalischen Urinen. In letzteren fehlen sie nie, da sich diese Sedimente immer bilden, sobald ein Urin alkalisch wird, gleichviel ob dieses auf natürlichem Wege geschieht, oder künstlich, durch Uebersättigung der freien Säure des Urines mit irgend einem kaustischen oder kohlensauren Alkali.

Ihre Entstehungsweise erklärt sich folgendermassen: Sobald ein Urin durch Bildung von kohlensaurem Ammoniak in Folge von Harnstoffzersetzung alkalisch wird (vgl. §. 83), fällt nicht blos der phosphorsaure Kalk desselben nieder, da dieser nur in sauren, nicht in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, sondern es bildet sich auch durch Einwirkung des Ammoniaks auf die im Urin immer vorhandene phosphorsaure Magnesia ein Tripelphosphat von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, welches, in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, sich ausscheidet. Da nun, höchst seltene Fälle ausgenommen, jeder Urin sowohl phosphorsauren Kalk als phosphorsaure Magnesia enthält, so bildet sich in jedem Urin durch die alkalische Harngährung ein Sediment, welches aus diesen beiden Erdphosphaten gemischt ist, und zwar in der Regel in der Weise, dass der phosphorsaure Kalk vorwiegt. Nach *Kletzinsky**) bestehen 100 Theile der aus normalem Urin gefällten Erdphosphate durchschnittlich aus etwa 67 Theilen Kalkphosphat und etwa 33 Theilen Magnesiaphospat, d. h. etwa $\frac{1}{3}$ des letzteren und $\frac{2}{3}$ des ersteren.

---

*) *Heller's* Archiv 1852. S. 270 ff.

Wegen der microscopischen und chemischen Eigenschaften dieses Sedimentes s. §. 39. Das Tripelphosphat ist immer deutlich krystallinisch, gewöhnlich in sehr ausgebildeten, einem Sargdeckel ähnlichen Krystallen (Taf. II. Fig. 3, 5 und 6), seltner (nur wenn es frisch gefällt ist) in weniger ausgebildeten, aber darum nicht weniger charakteristischen Krystallgruppen, welche grosse Aehnlichkeit mit 2 unter spitzem Winkel gekreuzten Farrenkrautblättern haben.

Der phosphorsaure Kalk dagegen erscheint unter dem Microscop meist amorph, in unbestimmten, höchst durchsichtigen Schollen oder in zellenähnlichen Kugeln. Er ist häufig so durchsichtig und hat so wenig bestimmte Contouren, dass Uebung dazu gehört, um ihn überhaupt unter dem Microscop zu sehen. Daher scheinen solche Sedimente bei der microscopischen Untersuchung häufig allein aus Tripelphosphat zu bestehen, während sie doch in der Regel in der That nur $\frac{1}{3}$ Tripelphosphat und $\frac{2}{3}$ Kalkphosphat enthalten.

Anders verhält es sich, wenn die alkalische Beschaffenheit des Urines nicht von kohlensaurem Ammoniak abhängt, sondern von kohlensaurem Kali, Natron oder einem andern fixen Alkali. Dann kann sich kein Tripelphosphat bilden und das Sediment scheint nur aus phosphorsaurem Kalk zu bestehen.

Bedeutung. Früher war man der Ansicht, dass Sedimente von Erdphosphaten meist mit einem Ueberschuss dieser Substanzen im Urin zusammenträfen und rechnete dergleichen Fälle zur sogenannten phosphorsauren Diathese. Dies ist ganz unrichtig: da jeder Urin, wenn er alkalisch, namentlich ammoniakalisch wird, ein Sediment von Erdphosphaten bildet, so kann man aus einem solchen Sediment durchaus nicht auf einen abnorm vermehrten Gehalt des Urines an Erdphosphaten schliessen. Eine Vermehrung der Erdphosphate kann vielmehr nur durch eine quantitative Bestimmung derselben nachgewiesen werden (s. §. 69); höchstens kann man nach §. 79. 1. aus der Menge des Sedimentes approximativ auf die Quantität der in einem Urin enthaltenen Erdphosphate schliessen — doch erfordert das letztere Verfahren sehr viele Uebung und ist nichts weniger als zuverlässig.

Von dieser approximativen Mengenbestimmung abgesehen, haben die Sedimente von Erdpsosphaten nur dadurch eine praktische Wichtigkeit, dass sie

1. den Arzt meist zuerst aufmerksam machen auf eine vorhandene alkalische Beschaffenheit des Urines nebst deren Consequenzen und ihn dadurch veranlassen, den Ursachen derselben näher nachzuforschen (vgl. §. 83, namentlich S. 243 u. 244).

2. in den Fällen, in welchen bereits der frischgelassene Ur

ein Sediment von Erdphosphaten enthält, dieses also innerhalb der Harnwege gebildet sein muss, liegt die Befürchtung nahe, dass sich bei längerer Fortdauer dieser Erscheinung Harnblasensteine aus Erdphosphaten bilden können.

Oxalsaurer Kalk. Kalkoxalat.

§. 97.

F. W. Beneke. Zur Physiologie und Pathologie des phosphorsauren und oxalsauren Kalkes. Göttingen 1850.

Derselbe. Zur Entwicklungsgeschichte der Oxalurie. Göttingen 1852.

James Begbie. On stomach and nervous disorder as connected with the oxalic diathesis. — Edinhgh. Monthly Journal of med. science. August 1849.

Ch. Frick in Baltimore. Remarques sur la diathèse d'oxalate de chaux et sur son traitement. – Gazette des hôpitaux 27 Septbre. 1849.

Oxalsaurer Kalk ist für den Arzt besonders desshalb als Urinsediment wichtig, weil er sich in dieser Form viel leichter und rascher durch die microscopische Untersuchung erkennen lässt, als durch die chemische Analyse. Wir wollen desshalb alle auf das Vorkommen dieser Substanz im Urin bezüglichen Verhältnisse hier betrachten.

Zur raschen Erkennung eines Sedimentes von Kalkoxalat im Urin hat man immer das Microscop nöthig, und zwar bedeutende Vergrösserungen desselben. Das Sediment ist immer krystallinisch, aber die Krystalle sind in der Regel sehr klein, meist viel kleiner als ein Blut- oder Eiterkörperchen. Die Form der ausgebildeten Krystalle ist immer die Briefcouvertform (Quadratoctaëder — Taf. I, Fig. 3); die kleinsten erscheinen aber selbst bei starker Vergrösserung immer nur als eckige Punkte.

Wegen dieser Kleinheit der Krystalle ist es meist unmöglich, ein Harnsediment von oxalsaurem Kalk mit unbewaffnetem Auge zu erkennen. Es ist daher immer räthlich, wenn man ein solches Sediment vermuthet, den Urin zu filtriren. Von dem noch feuchten Filtrum schabt man den Niederschlag vorsichtig ab, bringt ihn unter das Microscop und der Geübte wird dann sogleich die Krystalle des Kalkoxalates erkennen, in der Regel zwischen Epitelien, Schleim und Fragmenten der Fasern des Filtrum, bisweilen mit anderen krystallinischen Sedimenten, z. B. von Harnsäure, gemischt. Ist die Diagnose zweifelhaft, so werden die weiteren §. 38 angegebenen Erkennungsmerkmale des oxalsauren Kalkes dieselbe sichern.

Durch diese Methode kann man noch die geringsten Spuren von Kalkoxat im Urin entdecken, welche sich auf chemischem Wege nicht mehr sicher nachweisen lassen.



Ursachen und Bedeutung. Die Ursachen des Auftretens von oxalsaurem Kalk im Urin lassen sich auf folgende Momente zurückführen:

1. Oxalsäure und oxalsaurer Kalk bilden einen Bestandtheil mancher Speisen aus dem Pflanzenreiche (des Sauerklee, Sauerampfer, der unter dem Namen Liebesäpfel bekannten Früchte von Solanum Licopersicum etc.), ferner mancher Arzneimittel (abgesehen von der bisweilen arzneilich gebrauchten Oxalsäure und deren Salzen, sind Oxalate enthalten in der Rad. Rhei, Rad. Gentianae, Saponariae etc.). Auf diese Weise gelangt Oxalsäure in den Organismus, welche ganz oder zum Theil als Kalkoxalat durch den Urin wieder ausgeschieden wird.

2. Oxalsäure entsteht häufig als Nebenproduct bei Umsetzungen thierischer, pflanzlicher oder mineralischer Substanzen. So bei der Oxydation der Harnsäure, bei unvollkommner Oxydation von Zucker, Stärke und pflanzensauren Salzen, wobei dieselben, statt sich gänzlich in kohlensaure Salze umzusetzen, zum Theil in sauerstoffärmere Oxalate übergehen. Wahrscheinlich können sich auch aus einfach und doppeltkohlensauren Salzen Oxalate bilden, wenn denselben durch einen Reductionsprozess ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen wird. Diese Erfahrungen erklären einigermaassen, warum sich auch im menschlichen Organismus unter begünstigenden Umständen Oxalsäure bilden kann: so nach dem Genuss von kohlensäurereichen Getränken (Champagner, Selterwasser), bei Respirationsstörungen mit gehemmter Sauerstoffzufuhr, bei übermässigem Zuckergenuss etc., wiewohl die specielleren Bedingungen, an welche diese Bildung geknüpft ist, bis jetzt noch in Dunkel gehüllt sind.

Man hat wiederholt die Frage aufgeworfen, wie es zugehe, dass das in wässerigen Flüssigkeiten so schwer, ja gar nicht lösliche Kalkoxalat in den Nieren durch die Gefässwände hindurchdringen, und in den Urin übergehen könne? Diese Frage lässt sich bis jetzt nur unvollkommen beantworten. Entweder kann man mit *C. Schmidt* annehmen, dass das Kalkoxalat mit Albumin eine lösliche Verbindung bilde und in dieser Form gelöst aus dem Blute in den Harn übergehe: innerhalb der Harnwege würde dann diese Verbindung zersetzt und das freiwerdende Kalkoxalat schiede sich als Sediment aus. Oder man kann annehmen, dass die Oxalsäure erst innerhalb der Harnwege auf die oben angedeutete Weise durch Zersetzung aus anderen Substanzen entstehe, sich dann mit dem im Urin immer vorhandenen Kalk verbinde und so das Kalkoxalat erst innerhalb der Harnwege, ja unter Umständen selbst erst nach der Entleerung des Urines aus dem Körper entstehe. *V. Kle-*

tzinsky *) hat noch auf eine dritte Möglichkeit aufmerksam gemacht. Oxalsäure und Kalk, welche neben einander in einer sehr verdünnten Lösung vorhanden sind, verbinden sich nicht sogleich zu unlöslichem Kalkoxalat: es gehört dazu eine gewisse Zeit. *Kletzinsky* hat nun folgende Versuche angestellt. Er setzte zu einem stark mit Essigsäure angesäuerten Harn oxalsaures Ammoniak. Die Flüssigkeit wurde durch Staffelfilter filtrirt, so dass sie allmälig 4 Filtra passiren musste; immer bildete sich auch im allerletzteu klaren Filtrate nach kurzer Frist eine feine krystallinische Trübung vou Kalkoxalat. *K.* brachte ferner die obenerwähnte Flüssigkeit in ein mit Rindsblase verschlossenes Endosmometer, welches in reines laues Wasser tauchte. Auch hier fanden sich nach 2 Stunden in dem Aussenwasser Krystalle von oxalsaurer Kalkerde. Offenbar war hier das Kalksalz neben dem oxalsauren Ammoniak in träger Indifferenz durch die thierische Membran diffuudirt, uud die beiden Stoffe hatten sich erst ausserhalb zum Kalkoxalat verbunden.

Wahrscheinlich kommen diese 3 geschilderten Entstehungsweisen des Kalkoxalates neben einander vor und es wäre einseitig, alle Fälle nur nach einem dieser 3 Schemata erklären zu wollen.

Welche Bedeutung hat ein Vorkommen von Kalkoxalat im Urin für den Arzt in Bezug auf Diagnose, Prognose und Therapie?

In dieser Hinsicht sind 2 Reihen vou Fällen zu unterscheiden:

1. Der Urin enthält längere Zeit hindurch, wochen-, selbst monatelang, grössere Mengen von Kalkoxalat: es besteht eine sogenannte Oxalurie, oxalsaure Diathese. Dieser Umstand verdient immer im hohen Grade die Aufmerksamkeit des behandelnden Arztes, und zwar nach zwei verschiedenen Seiten hin;

a. wegen der Gefahr, dass sich unter solchen Umständen Harnsteine aus oxalsaurem Kalk, sogenannte Maulbeersteine, in den Nieren oder der Blase bilden.

b. wegen der schlimmen Folgen, welche die Oxalsäure für den gesammten Organismus haben kaun. Es ist bekannt, dass Oxalsäure in grösserer Menge innerlich genommen eine giftige Wirkung äussert und zwar nicht bloss örtlich auf die Stellen des Darmkanals, mit denen sie in Berührung kommt, sondern auch allgemein auf Herz und Nervensystem. Schon aus diesem Umstand wird es theoretisch wahrscheinlich, dass auch eine reichliche Production von Oxalsäure innerhalb des thierischen Organismus

*) *Heller's* Archiv 1852. S. 207.

gefährliche Folgen haben mag. Verschiedene Aerzte, namentlich in England und Amerika *(Prout, Begbie, Frick* u. A.) haben solche Fälle von Oxalurie beobachtet und beschrieben.

Da in Deutschland die Oxalurie bis jetzt wenig Beachtung gefunden hat, so scheint es mir wünschenswerth, die sehr klare Schilderung dieser Krankheit, welche *Begbie* a. a. O. gegeben hat, hier im Auszug wiederzugeben. Er sagt:

Es giebt eine zahlreiche Klasse von Kranken, welche hauptsächlich dem Blüthenalter des Lebens angehören, die mehr Männer als Frauen in sich begreift. Gewöhnlich sind es Individuen von sanguinischem oder melancholischem Temperament; Männer, nicht an energische Anstrengungen gewöhnt, meist den höheren Klassen der Gesellschaft angehörig und gewohnt, sich den Genüssen des Lebens, namentlich den Süssigkeiten der Tafel hinzugeben. Sie leiden an Verdauungsbeschwerden, von deren mildesten bis zu den schwersten Formen. Oft sind gar keine augenfälligen Gesundheitsstörungen zugegen, sondern nur die Unbehaglichkeit, welche unvollkommene Verdauung und mangelhafte Assimilation in ihrem Gefolge haben — ein Gefühl von Schwere und Druck in der Magengrube mit Flatulenz und Herzklopfen einige Stunden nach der Mahlzeit. Häufiger jedoch treten ernstlichere Erscheinungen ein, welche sich nicht auf die Verdauungsorgane beschränken, sondern einen sehr tiefen Einfluss auf das Nervensystem ausüben und das geistige Leben des Kranken bedrohen. Solche Kranken sind gewöhnlich eigensinnig, empfindlich und reizbar, oder stumpf, verzweifelnd und melancholisch; sie sind häufig gequält von der Furcht einer im Hinterhalte lauernden schweren Krankheit, wie Schwindsucht oder Herzleiden und werden dadurch nicht selten auf das tiefste geistig und gemüthlich zerrüttet. In den milderen Fällen beobachtet man an solchen Kranken die ängstliche Haltung und das Aussehen einer gestörten Gesundheit, eine belegte Zunge, trockene Haut und einen gereizten Puls; — in den eingewurzelten Fällen eine schmutzige, dunkle Gesichtsfarbe, zunehmende Abmagerung, Ausfallen der Haare, Neigung zu Furunkeln, Karbunkeln, Psoriasis und anderen Hautkrankheiten, dumpfe, tiefsitzende Schmerzen im Rücken und den Lenden; Blutungen aus Darm und Blase, Incontinentia urinae und Darniederliegen des Geschlechtstriebes. Das Fortschreiten dieser Leiden kann mannigfaltig und langsam sein: unter passender Diät und sonstigem zweckmässigen Verhalten in Verbindung mit reiner Landluft, kann das Uebel aufgehalten, durch zweckmässigen Arzneigebrauch selbst ganz gehoben werden. Vernachlässigt jedoch oder schlecht behandelt, wird die Krankheit sicherlich ihr Opfer allen Gefahren und Leiden eines Nieren- oder Blasensteines oder den noch schlimmeren Folgen einer bösartigen organischen Krankheit entgegenführen.

Die Quelle dieser Leiden liegt in einer Anhäufung von Oxalsäure im Blute. Durch die Nieren wird dieses Gift aus dem Blute ausgeschieden und diese Ausscheidung unter der Form von oxalsaurem Kalk giebt ein Mittel an die Hand, die Krankheit zu erkennen und die erkannte durch ein ziemlich einfaches und sicheres Verfahren zu heilen.

Dieses therapeutische Verfahren besteht nach *Begbie* in Folgendem: Längerer Fortgebrauch einer passenden Diät von Fleisch, Milch, mehligen Vegetabilien mit Ausschluss aller zuckerhaltigen Substanzen: — Warme Kleidung, lauwarme Waschungen — ferner in dem arzneilichen Gebrauch von Salpeter—Salzsäure in Dosen von 20 Tropfen, 2 bis 3 mal täglich, oder in folgender Formel: Acid. muriat. dil., Acidi nitrici dil., Syrupi aurant. aa Unc. $\frac{1}{2}$, Aquae Unc. $1\frac{1}{2}$.

Einigemale täglich 1 Theelöffel voll in einem Weinglas Wasser, jedesmal vor dem Essen zu nehmen.

Beneke (a. a. O.) erklärt die schädliche Wirkung der Oxalsäure im Organismus auf eine noch bestimmtere Weise. Er glaubt, dass durch dieselbe der phosphorsaure Kalk aufgelöst und aus dem Körper ausgeführt werde. Der dadurch bewirkte Mangel an phosphorsaurem Kalk hätte aber eine Verminderung des organischen Zellenbildungsprozesses zur Folge.

Allerdings fehlt in den oben geschilderten, als oxalsaure Diathese aufgefassten Krankheitsfällen bis jetzt noch der bestimmte Nachweis, dass die vorkommenden Krankheitserscheinungen wirklich von einer Anhäufung von Oxalsäure im Blute abhängen, und die Annahme einer oxalsauren Diathese wird daher von Manchen geradezu für unpassend erklärt; so von *Lehmann* *). Erwägt man jedoch, dass die Oxalsäure unzweifelhaft eine entschiedene, in grösseren Dosen giftige Wirkung auf den menschlichen Körper ausübt, dass jeder vielbeschäftigte aufmerksame Arzt Gelegenheit hat, Fälle zu beobachten, welche ganz der von *Begbie* gegebenen Schilderung entsprechen (mir selbst sind mehrere vorgekommen) — so möchte es gerechtfertigt erscheinen, wenn wir den Praktikern rathen, solche Fälle, in denen längere Zeit hindurch grössere Mengen von Kalkoxalat im Urine vorkommen, nicht zu vernachlässigen; den Ursachen derselben (Respirationsstörungen mit verminderter Sauerstoffaufnahme, übermässiger Genuss von Zucker, Störungen des sonstigen intermediären Stoffwechsels) fleissig nachzuspüren, und die oben erwähnten therapeutischen Maassregeln in Anwendung zu bringen.

2. Auf der anderen Seite ist gewiss, dass nicht alle Fälle, in denen man Kalkoxalat im Urin beobachtet, in die geschilderte Kategorie fallen. Wo sich nur Spuren dieses Salzes im Harne finden, oder wo reichliche Mengen desselben nur vorübergehend erscheinen, wie man es öfters bei verschiedenen akuten und chronischen Krankheiten beobachtet, da ist zunächst jene oben angedeutete Gefahr nicht zu befürchten. Der Arzt hat hier die Aufgabe nach den Ursachen dieses Vorkommens zu forschen: ob vielleicht oxalsäurehaltige Speisen oder Arzneien die Veranlassung bilden; oder ob nachweisbare Veränderungen im Stoffwechsel anzuklagen sind. In solchen Fällen ist die Prognose nicht so schlimm und man hat nur selten die oben geschilderten schlimmen Folgen der Oxalsäure zu fürchten. Doch erscheint es auch hier räthlich, nachdem man die Ursachen dieser Abnormität ermittelt hat, dieselben durch geeignete Mittel zu bekämpfen und dadurch möglichen schlimmen Folgen vorzubeugen.

*) Lehrbuch d. physiolog. Chemie. 2. Aufl. Bd. 1. S. 51.



Cystin.

§. 98.

Die praktische Bedeutung des Cystin ist verhältnissmässig eine sehr geringe, da dieser Körper nur sehr selten im Urin vorkommt. Sie besteht bis jetzt nur darin, dass das Cystin bisweilen zur Bildung von Harnsteinen Veranlassung giebt. In solchen Fällen erscheint dasselbe immer als Harnsediment, und aus diesem Grunde betrachten wir es an dieser Stelle, wiewohl Cystin gelegentlich auch gelöst im Urin vorkommen kann.

Ob die Bildung dieses Stoffes dem Organismus durch Veränderung des intermediären Stoffwechsels irgendwie schädlich wird, ist bis jetzt noch gänzlich unbekannt.

Die Erkennung dieses Körpers im Urin durch chemische und microscopische Untersuchung s. §. 40.

Die Ursachen, welche seine Bildung im Organismus bedingen, sind bis jetzt noch gänzlich unbekannt. Der grosse Schwefelreichthum dieses Stoffes (über 26%) stellt denselben dem Taurin an die Seite und wir dürfen desshalb vermuthen, dass die Leber vielleicht bei seiner Bildung eine Rolle spielen dürfte. *Scherer* hat in der That Cystin kürzlich in einer Leber gefunden, jedenfalls ein Beweis, dass dieser Stoff ebenso wie Harnstoff, Harnsäure etc. nicht in den Nieren, sondern anderswo im Körper gebildet, in's Blut aufgenommen und durch die Nieren aus diesem wieder ausgeschieden wird. Ueber die Bedeutung des Cystin und die näheren Bedingungen seiner Bildung worden uns hoffentlich künftige Forschungen Aufschluss geben.

Xanthin und Guanin.

§. 99.

Xanthin ($C_5\ H_2\ N_2\ O_2$) wurde in sehr seltenen Fällen als Bestandtheil menschlicher Harnsteine gefunden und Guanin ($C_{10}\ H_5\ N_5\ O_2$) wurde zwar noch nicht mit Bestimmtheit im menschlichen Urin nachgewiesen, scheint aber doch gelegentlich in demselben vorzukommen. Die Eigenschaften und Erkennung des Xanthin s. im Anhang, in der Anleitung zur Untersuchung der Harnsteine, die des Guanin s. §. 31.

Beide Stoffe schliessen sich in ihren Eigenschaften sowohl als in ihrer chemischen Zusammensetzung nahe an die Harnsäure an und sind jedenfalls Endprodukte der Metamorphose stickstoffhaltiger Körper im Organismus.

Die Bedingungen ihrer Entstehung und ihre Bedeutung sind bis jetzt gänzlich unbekannt.

B. Organisirte Sedimente.

Schleim und Epitelien.

§. 100.

Die aus Schleim und Epitelien bestehenden Harnsedimente haben für den Praktiker eine grosse Wichtigkeit. Wir betrachten sie hier zusammen, da sie in der Regel zusammen vorkommen.

Jeder Urin, selbst der von Gesunden, enthält etwas Schleim, welcher von der Schleimhaut der Harnwege, namentlich der Blase und Harnröhre stammt. Bei Weibern mischt sich dem Urin auch nicht selten Schleim und Epitel aus der Vagina bei. Ein geringer Schleimgehalt des Urines hat daher keine pathologische Bedeutung. Er erscheint meist in Form einer leichten Wolke, die sich sehr allmälig zu Boden senkt und wird am besten erkannt, wenn man den Urin in einem Glase bei durchfallendem Lichte betrachtet.

Bei abnormer Vermehrung des Schleimgehaltes nimmt die wolkige Trübung zu und es erscheint bei längerem Stehen ein schleimiges Sediment. Bei einiger Uebung kann man auf diese Weise die ungefähre Quantität des Schleimes nach dem Augenmaasse bestimmen, und es führt diese Bestimmungsweise nicht nur rascher zum Ziele, sie giebt in der Regel auch ein besseres Resultat, als die sehr umständliche chemische Bestimmung, die man für ärztliche Zwecke nicht leicht anwenden wird.

Die Erkennung des Schleimes s. im §. 42. Durch das Microscop lässt sich der reine Schleim schwer oder gar nicht erkennen, da er eine ganz durchsichtige Masse bildet, welche nicht in die Augen fällt, wohl aber erkennt man sehr deutlich die in demselben befindlichen Epitelialzellen an ihren charakteristischen Eigenschaften. Wird aber der Schleim durch Alkohol oder Säuren gefällt, so erkennt man ihn sehr deutlich als eine unbestimmt streifig-faserige Masse. Noch deutlicher wird er durch Zusatz von verdünnter Jodtinktur, welche denselben nicht blos fällt, sondern auch färbt.

Filtrirt man einen solchen Urin, so bleibt der Schleim als eine zähe, nach dem Trocknen firnissglänzende Masse auf dem Filter zurück.

Das Microscop lehrt, dass die schleimigen Urinsedimente häufig ausser den Epitelien auch noch andere fremdartige Bestandtheile einschliessen: Samenfaden, Krystalle von oxalsaurem Kalk,

harnsauren Salzen, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, daher man in allen Fällen, in denen es auf eine genauere Diagnose ankommt, diesen vermeintlichen Schleim noch näher microscopisch untersuchen muss. Ueberdies ist die Bezeichnung „Schleim“ (chemisch betrachtet) ein ziemlich unbestimmter Begriff und es gehen unter dieser Firma wahrscheinlich mancherlei Modificationen der Proteinsubstanzen (von Fibrin, Albumin, Kasein etc.), die bis jetzt noch nicht genauer untersucht sind.

Eine vermehrte Menge Schleim im Urin hat eine doppelte Bedeutung.

1. sie zeigt eine vermehrte Schleimabsonderung innerhalb der Harnwege an, eine Blennorrhoe der Blase oder Harnröhre. Bei Weibern muss man sich jedoch, wie bereits oben erwähnt, ehe man einen solchen Schluss zieht, erst vergewissern, dass der Schleim nicht aus der Vagina stammt.

2. ein vermehrter Schleimgehalt des Urines befördert die bereits früher mehrmals erwähnte Harngährung, und zwar bald die saure, bald die alkalische. Namentlich die letztere, die Umsetzung des Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak, wird häufig durch eine reichliche Gegenwart von Schleim eingeleitet.

Ferner ist zu beachten, dass Eiterkörperchen in ammoniakalischem Urin in eine Gallerte umgewandelt werden können, welche die grösste Aehnlichkeit mit Schleim hat, so dass der Arzt in solchen Fällen häufig ein schleimiges Harnsediment vor sich zu haben glaubt, während dasselbe in der That nicht aus Schleim, sondern aus Eiterkörperchen besteht, welche durch kohlensaures Ammoniak in eine schleimige Gallerte umgewandelt worden sind. (Vgl. den folgenden §.)

Eiter.

§. 101.

Erkennung. Um Eiter im Urin mit Sicherheit zu erkennen, hat man immer das Microscop nöthig. Man erkennt unter demselben die Eiterkörperchen an ihrer Form und Grösse, so wie daran, dass nach Behandlung mit Essigsäure die sehr charakteristischen Kerngebilde derselben hervortreten (s. §. 44). Nur die weiter unten beschriebenen abnormen Eiterkörperchen machen hiervon eine Ausnahme. Eine Unterscheidung der Eiterkörperchen von den sogenannten Schleimkörperchen ist weder möglich noch praktisch wichtig, da beide Arten von Körperchen ganz identisch sind.

Beträchtlichere Mengen von Eiter im Harn bilden immer ein Sediment. Sind dem Urin nur wenige Eiterkörperchen beige-

mengt, so bildet sich jedoch ein sichtbares Sediment erst sehr spät. Um in diesem Falle die Eiterkörperchen zu entdecken, muss man entweder den Urin in einem hohen Glase mehrere Stunden stehen lassen und dann die unterste Schicht microscopisch untersuchen, oder man muss ihn filtriren und das auf dem Filtrum Zurückbleibende der microscopischen Untersuchung unterwerfen.

Es giebt aber Fälle, in denen man Eiter im Urin gar nicht mit Sicherheit nachweisen, sondern nur vermuthen kann. Dies tritt dann ein, wenn der eiterhaltige Urin stark ammoniakalisch ist. Durch das vorhandene kohlensaure Ammoniak werden die Eiterkörperchen in eine schleimig-gallertartige Masse umgewandelt, in welcher die Form und Begrenzung derselben untergegangen ist. Eine solche Masse wird gewöhnlich für Schleim gehalten und der zu Grunde liegende Vorgang für eine Blennorrhoe, während in der That eine Pyorrhoe besteht und der vermeintliche Schleim eben die durch den Einfluss des Alkali in ihrer individuellen Form untergegangenen Eiterkörperchen sind.

Da bei jeder Eiterbildung neben Eiterkörperchen auch ein eiweisshaltiges Eiterserum auftritt, so ist es begreiflich, dass jeder eiterhaltige Urin auch etwas Eiweiss enthält, das durch die gewöhnlichen Mittel in demselben nachgewiesen werden kann, natürlich, wenn der Urin etwa alkalisch ist, nur unter den in diesem Falle nöthigen Cautelen (vgl. §. 84).

Bedeutung. Eiter im Urin deutet immer auf einen Eiterungsprozess im uropoëtischen System oder auf einen mit letzterem im Verbindung stehenden Abszess hin. Nur bei Weibern kann möglicherweise Eiter im Urin auch aus den Genitalien, der Scheide oder aus dem Uterus stammen.

Der Eiter im Urin kann aber aus den verschiedensten Theilen des uropoëtischen Systemes herrühren: aus der Harnröhre bei Trippern, aus der Harnblase, den Ureteren, den Nierenbecken, ja aus dem Parenchym der Nieren bei Vereiterungen der Nierensubstanz. Er kann aber aus mehreren dieser Theile des uropoëtischen Systemes gleichzeitig stammen. Die genauere Bestimmung, wo die eigentliche Quelle des Eiters ist, erscheint nicht immer leicht. Folgendes mag einigermaassen als Anhaltspunct dienen:

Bei Blennorrhöen der Harnröhre lässt sich auch ausser der Zeit der Urinentleerung eine eiterige Flüssigkeit aus der Harnröhre ausdrücken.

Kommt der Eiter aus der Harnblase, so sind immer Erscheinungen eines akuten oder chronischen Blasenleidens (Harnzwang etc.) vorhanden.



Bei Eiterung in einem oder beiden Ureteren fehlen nicht leicht kolikartige Schmerzen längs des Verlaufes der Harnleiter.

Eiterungen, die sich auf das Nierenparenchym beschränken, verlaufen bisweilen mit so geringen örtlichen Symptomen, dass sie nur zufällig, durch den fortdauernden Eitergehalt des Urines, entdeckt werden.

Beispiel. K., ein Mann von 36 Jahren, kam wegen eines rheumatisch-gastrischen Fiebers in die Giessener Klinik. Er besserte sich rasch und sollte als geheilt entlassen werden, als ein plötzlich auftretendes, ziemlich reichliches, aus Eiterkörperchen bestehendes Sediment in seinem Urin Veranlassung gab, ihn noch längere Zeit der Beobachtung wegen zurückzuhalten. Dieses Sediment hielt Wochenlang an, der Kranke hatte nicht die geringsten Beschwerden beim Urinlassen, überhaupt kein Symptom, welches auf ein Leiden des uropoëtischen Systemes hindeutete. Erst später stellten sich Schmerzen in der Gegend der einen Niere und öftere Schüttelfröste ein. Ein intercurrirender Typhus, der damals epidemisch herrschte, machte unerwartet dem Leben des Kranken ein Ende und die Section ergab eine fast vollständige Vereiterung des Parenchyms der einen Niere, ohne irgend eine weitere Abnormität im uropoëtischen System.

Von grosser praktischer Wichtigkeit ist in solchen Fällen die Entscheidung der Frage, ob der Eiter das Product einer oberflächlichen Affection der Schleimhaut (katarrhalischen Entzündung) oder eines tieferen mit materiellen Veränderungen verbundenen Ergriffenseins dieser Theile ist. Anhaltspuncte zur Entscheidung dieser Frage liefern

die Dauer des Eiterungsprozesses. Vorübergehendes, nur wenige Tage anhaltendes Vorkommen von Eiter im Urin lässt immer auf eine blos oberflächliche Affection schliessen.

Die Beschaffenheit des Eiters, wie sie namentlich durch die microscopische Untersuchung erkannt wird. Ganz normale Eiterkörperchen von vollkommen runder Form, in denen nach Behandlung mit Essigsäure die charakteristischen, meist doppelten oder dreifachen Kerne erscheinen, lassen auf eine gutartige Eiterung, einen einfachen Schleimhautkatarrh schliessen. Abnorme Eiterkörperchen dagegen, welche unregelmässige Formen und Conturen und bei Behandlung mit Essigsäure unregelmässige Kerngebilde darbieten, oder eine unbestimmte, feinkörnige, mit unregelmässigen Eiterkörperchen und halbzerfallenen Zellen gemischte Masse dagegen, machen es wahrscheinlich, dass ein tiefergreifender Eiterungsprozess, eine Verschwärung oder Tuberkulose vorliegt (vgl. d. folg. §.).

Zu dem Eiter im weiteren Sinne des Wortes gehören noch verschiedene Dinge, die man früher mit demselben zusammenwarf, da sie sich mit dem unbewaffneten Auge nicht sicher davon unter-

scheiden lassen, welche aber das Microscop davon zu sondern gelehrt hat. Ihre Erkennung hat eine grosse praktische Bedeutung. Es gehören hierher: Krebs- und Tuberkelmasse und Nierencylinder (Schläuche).

Krebs- und Tuberkelmasse.

§. 102.

Krebs- und Tuberkelmasse findet sich bisweilen als Urinsediment und wird dadurch für den Arzt wichtig, dass man aus der Anwesenheit derselben auf die Gegenwart einer in Erweichung übergegangenen krebsigen oder tuberkulösen Ablagerung in irgend einem Theile des uropoëtischen Systemes schliessen kann.

Krebsmasse im Urin kommt am häufigsten vor als Produkt eines Krebses der Harnblase, seltner eines Krebses der Nieren. Der Krebs ist meist ein weicher Krebs (Markschwamm) und die Krebsmasse im Urin bildet in der Regel kleine Klümpchen, Aggregate von Zellen — Mutterzellen mit Tochterzellen, Zellen mit dicken Wänden oder geschwänzten und spindelförmig verlängerten Zellen. In der Regel enthält der Urin in solchen Fällen auch Blut und Blutcoagula.

Beim Blasenkrebs sind immer deutliche Erscheinungen eines Blasenleidens zugegen: Störungen der Urinaussonderung; häufig auch Symptome, die auf ein gleichzeitiges Leiden des Mastdarmes, bei Weibern der Vagina, schliessen lassen, so dass die Diagnose meist keine Schwierigkeiten hat.

Der Krebs der Harnblase ist gewöhnlich ein sogenannter Zottenkrebs, d. h. er besteht aus meist vielfach verzweigten Zotten, die bisweilen hohl sind und aus einem fasrigen Gerüste mit einem Beleg von verschieden gestalteten Epithelien, bisweilen auch aus einer amorphen Grundmasse mit eingebetteten Zellen bestehen. Die abgestossenen Partien dieser Blasenkrebse, welche sich als Sediment im Urine solcher Kranken in allen den Fällen finden, in denen der Krebs sich erweicht und abgestossen wird, bieten desshalb eine grosse Mannigfaltigkeit dar, sind aber sehr charakteristisch und dienen wesentlich, ein solches Leiden mit Sicherheit zu diagnosticiren.

Fig. 5 und 6 auf Taf. III. stellen einige der am meisten charakteristischen Formen solcher Krebse dar, wie sie im Urinsediment vorkommen. Sie sind theils der schätzenswerthen Abhandlung von Dr. *Lambl* (Ueber Harnblasenkrebs. Ein Beitrag zur microscopischen Diagnostik am Krankenbette, mit 4 Tafeln — Prager Vierteljahrsschr. 1856. Bd. 49. S. 1 ff.), theils eigenen Beobachtungen entnommen. Fig. 5 A. Grösseres Fragment eines Zottenkreb-

ses der Harnblase, vielfach verästelt, wie es bei schwacher Vergrösserung (20 — 50 Dehm.) erscheint.

B. Endstückchen eines Zottenkrebses, stärker vergrössert (ca. 200 Dehm.). Das Innere besteht aus einem amorph-fasrigen Gerüste mit zahlreichen, längsgestellten Kernen, welches nach Aussen mit einer mehrfachen Schicht von Epithelialzellen belegt ist.

C. Isolirte Zellen von der Epithelialschicht eines solchen Krebses. Sie sind meist von unregelmässiger Form, zum Theil geschwänzt und verästelt, ziemlich gross und enthalten einen grossen Kern.

D. Zottenkrebs von etwas verschiedener Beschaffenheit. In einer amorphen Masse, welche warzige Excrescenzen bildet, sind ziemlich grosse Kerngebilde eingeschlossen. Die Epithelialschicht fehlt.

Fig. 6. A. Fragment eines Zottenkrebses, der aus einem faserigen (hohlen?) Cylinder besteht, welcher mit einem (in der Figur stellenweise abgestreiftem) Epithel überzogen ist, das von kleinen, kernhaltigen Zellen gebildet wird.

B. Aggregat von grossen Krebszellen mit grosser Zellenhöhle, dicker Zellenwand und Zellenkern, welcher letztere bisweilen in die Zellenwand eingeschlossen ist (B. c.). Die Zellen sind theils mittelst einer amorphen Bindesubstanz zu grösseren Gruppen vereinigt (B. a.), theils isolirt (B. b. und B. c.).

C. Fragment eines amorph-faserigen Krebsgerüstes mit spindelförmigen Kernen und elastischen Fasern, auf welchen grössere Zellen — Reste des Epithelbelegs — aufsitzen, theils wohl erhalten (a. a.), theils halbzerfallen (b.).

D. Isolirte Zellen, wahrscheinlich von dem Epithelbeleg eines Zottenkrebses der Harnblase stammend: a. a. kleine runde mit einem Kernkörperchen versehene Zellen (oder Zellenkerne?) welche deutlich rothgefärbt sind, auf den ersten Blick Blutkörperchen gleichen und in grösseren Massen ein blutähnliches Urinsediment bilden, aber durch Essigsäure nicht afficirt werden; b. b. grössere, unregelmässige, zum Theil geschwänzte Zellen, welchen röthliche Kernkörperchenhaltige Kerne aufsitzen. Sie waren unter die kleinen Zellen (-kerne?) a. a. gemischt. Vgl. §. 120. Krankheitsgeschichte 13.

Nierenkrebs dagegen ist meist viel schwerer zu diagnosticiren. Man kann bei Anwesenheit von Krebszellen im Urin auf dessen Gegenwart bisweilen durch das negative Zeichen schliessen, dass alle Symptome fehlen, welche auf ein Blasenleiden hindeuten, bisweilen auch aus der durch denselben veranlassten, durch Perkussion nachweisbaren Vergrösserung einer oder beider Nieren.

Tuberkelmasse im Urin gleicht, mit unbewaffnetem Auge

betrachtet, dem Eiter, unterscheidet sich aber von demselben durch ihr microscopisches Verhalten. Sie besteht nämlich aus unregelmässigen Eiterkörperchen neben einem unbestimmten Detritus, Fragmenten von Zellen, unausgebildeten Kernen, einer unbestimmten feinkörnigen Masse, der bisweilen Fragmente von Cholestearinkrystallen beigemischt sind. Der Sitz der Tuberkelablagerungen, welche zu Harnsedimenten von erweichter Tuberkelmasse Veranlassung geben, ist die Schleimhaut oder das submucöse Gewebe; sie können vorkommen in der Blase, den Ureteren, den Nierenkelchen. Bei länger dauernden Affectionen der Art erstreckt sich die Tuberkelablagerung in der Regel über einen grossen Theil der Schleimhaut des uropëtischen Systemes, von den Nieren an bis zur Harnblase.

Für die Diagnose von Tuberkelablagerungen im uropoëtischen System mögen folgende skizzirte Krankheitsgeschichten als Anhaltspunkte dienen:

1. Ein junger Mann von 25 Jahren suchte wegen eines Blasenleidens, das seit einem Jahre bestand, Hülfe in meiner Klinik. Das Urinlassen war erschwert, mit Schmerzen verbunden, der Urin war bisweilen blutig und setzte nach längerem Stehen ein Sediment ab, das neben Blutkörperchen theils normale, theils abnorme Eiterkörperchen zeigte (die letzteren nicht regelmässig rund, sondern eckig, kolbig; sie liessen, mit Essigsäure behandelt, nicht die normalen Kerne erscheinen, sondern waren entweder ganz kernlos, oder zeigten nur kleine, unregelmässige Körnchen). Ausserdem enthielt das Sediment noch eine unbestimmte, körnig amorphe Masse, theils fein zertheilt, theils zu grösseren, bis stecknadelkopfgrossen Klümpchen verbunden. Eine nähere Untersuchung ergab überdies eine vergrösserte, gegen Druck sehr empfindliche Prostata und eine vorgeschrittene Lungentuberkulose. Der Kranke hatte nie an Tripper oder Chanker gelitten. Die Diagnose wurde gestellt auf Tuberculose der Blase und Prostata und die Section nach dem durch die fortschreitende Lungentuberkulose erfolgtem Tode des Kranken bestätigte dieselbe.

2. Ein Mann von 30 Jahren, immer gesund, wurde von zeitweise auftretenden Schmerzen befallen, welche sich von der Gegend der linken Niere nach der Blasengegend hinzogen und in sehr heftigen, oft wiederholten Harndrang übergiengen. Diese Paroxismen hielten mehrere Stunden an und wiederholten sich in Intervallen mit vollständigen Intermissionen, die bald nur einige Tage, bald mehrere Wochen dauerten. Ein halbes Jahr später bildete sich eine Anschwellung des linken Hoden, die aufbrach und zur Bildung einer Fistel führte, welche jedem Heilversuche hartnäckig widerstand. Der Urin enthielt nie Gries oder Concremente, die einen Verdacht auf Nierensteine hätten erwecken können, wohl aber setzte er nach jedem Anfalle ein geringes Sediment ab, welches aus Eiterkörperchen bestand, die ganz wie im vorigen Falle sehr unregelmässig waren und nach Behandlung mit Essigsäure keine normalen Kerne zeigten. Auch hier fand sich neben demselben eine unbestimmte, amorph-körnige Masse von dem Aussehen, wie es der Tuberkeldetritus unter dem Microscope zeigt. Dieser Umstand, in Verbindung mit der gleichzeitigen Affection des Hodens, liess die Diagnose auf Tuberkelablagerungen im linken Harnleiter stellen.

Harncylinder. Nierenschläuche.

§. 103.

Das aus Nierenschläuchen und Cylindern bestehende Harnsediment hat für die Praxis eine grosse Wichtigkeit, denn es bildet einen der Hauptanhaltspuncte für die Diagnose und Beurtheilung gewisser Erkrankungen des Nierenparenchyms. Dasselbe lässt sich mit Sicherheit nur durch die microscopische Untersuchung erkennen. Seine Formen und Eigenschaften wurden zwar bereits im §. 45 beschrieben: wir müssen jedoch, um die Bedeutung desselben unter verschiedenen Verhältnissen erklären zu können, hier nochmals auf diesen Punct zurückkommen.

Dieses Sediment besteht aus länglichen schlauchförmigen oder cylindrischen Gebilden, welche, in den Harnkanälchen der Nieren, namentlich den Bellinischen Röhrchen der Medullarsubstanz entstanden, mehr oder weniger die Form dieser Kanälchen an sich tragen, gewissermaassen Abgüsse derselben bilden. Die Hauptformen, unter denen die Elemente dieses Sedimentes erscheinen, sind folgende:

1. Epitelialschläuche: schlauchartige Aggregate von Epitelialzellen, ganz denen ähnlich, welche man erhält, wenn man von dem Durchschnitt einer frischen Niere mit dem Messer von der Medullarsubstanz etwas abschabt und unter das Microscop bringt (s. Taf. I, Fig. 4). Es ist dies Epitelium der Bellinischen Röhrchen, welches in zusammenhängenden Stücken durch einen pathologischen Prozess abgestossen und mit dem Urin ausgeleert wurde. Neben diesen grösseren Epitelialschläuchen finden sich häufig noch im Urinsediment einzelne Epitelialcylinder (geschwänzte Zellen), welche aus den Nierenkelchen oder dem Nierenbecken stammen (Taf. I, Fig. 4), bisweilen auch Eiterkörperchen.

2. Granulirte Nierencylinder (Taf. I, Fig. 6), solide Cylinder, in Form und Grösse den erstbeschriebenen ähnlich, aber von granulöser, feinkörniger Beschaffenheit. Sie schliessen bisweilen einzelne Epitelialzellen, häufiger Blutkörperchen, Eiterkörperchen, sowie verschiedene Krystalle, wie sie in Harnsedimenten vorkommen, namentlich von Kalkoxalat, in sich ein. Sehr oft findet man neben ihnen im Urinsediment noch Blutkörperchen, Eiterkörperchen oder Körnchenzellen.

3. Hyaline Nierencylinder (Taf. I, Fig. 5), solide Cylinder, wie die vorhergehenden, aber so blass und durchsichtig, dass man die grösste Mühe hat, sie unter dem Microscop von der umgebenden Flüssigkeit zu unterscheiden. Sie werden deutlicher,

wenn man dem Urin etwas von einer Auflösung von Jod in Jodkalium zusetzt, wodurch sie eine bräunliche Farbe annehmen.

Zwischen den Formen 2 und 3 giebt es manche Uebergänge; indem die hyalinen Cylinder stellenweise Eiterkörperchen oder körnige Molekeln oder Fetttropfen und Fettkörnchen aufnehmen, nähern sie sich der granulirten Form.

Man hat ferner auf den Querdurchmesser dieser Cylinder zu achten. Derselbe ist bisweilen nur gering, $\frac{1}{100}$ Linie: in anderen Fällen sind sie breiter und der Durchmesser steigt bis auf $\frac{1}{50}$ Linie, ja darüber. Bisweilen haben diese Cylinder einen ungleichen Durchmesser, sind an einzelnen Stellen schmal, an anderen breiter, varicös, ampullös.

Da die Schläuche und Cylinder in manchen Fällen nur in geringer Anzahl im Urin vorkommen, so muss man immer, wenn man sie mit Sicherheit auffinden oder die Ueberzeugung gewinnen will, dass keine vorhanden sind, entweder den Urin längere Zeit stehen lassen und den Bodensatz microscopisch untersuchen, oder noch besser ihn filtriren und das auf dem Filtrum bleibende Magma, welches die Schläuche und Cylinder enthält, unter das Microscop bringen. Um die sehr schwer sichtbaren hyalinen Cylinder nicht zu übersehen, ist es gut, den Urin durch Zusatz einer Lösung von Jod in Jodkalium zu färben. Bisweilen kommen im Urinsediment Gebilde vor, welche den granulirten Cylindern einigermaassen gleichen, ohne doch welche zu sein und daher zu Täuschungen Veranlassung geben können. Es sind dies cylindrische, wurstförmige Partien, welche aus Aggregaten von feinen Molekülen bestehen (Taf. II. Fig. 2). Sie kommen meist in eiweisshaltigem Urin vor, oder in Harn, der längere Zeit gestanden und bereits eine gewisse Zersetzung erlitten hat, und entstehen durch eine feinkörnige Präcipitation von Eiweiss, Schleim u. dgl. Der Geübte unterscheidet sie leicht von den wahren granulirten Cylindern durch ihre weniger regelmässige Form.

Bedeutung. Die Harncylinder und Schläuche stammen immer aus den Harnkanälchen der Nieren, namentlich aus den Bellinischen Röhrchen der Medullarsubstanz und deuten eine Erkrankung derselben an. Man betrachtet sie gewöhnlich als ein sicheres Zeichen der sogenannten Bright'schen Krankheit. Dies ist zwar im Allgemeinen richtig, aber da der Name „Morbus Brightii“ selbst nur ein ziemlich unbestimmter Collectivbegriff ist, unter dem man allerlei sehr verschiedenartige Erkrankungen des Nierenparenchyms zusammenzufassen pflegt, so reicht dies für eine sorgfältigere Diagnose, Prognose und Therapie nicht aus. Wir wollen im Folgenden den Versuch machen, die Bedeutung der verschiedenen Formen dieser Gebilde etwas genauer zu bestimmen.

Harnschläuche im Urin deuten an, dass eine Abstossung des Epitelium der Bellinischen Röhrchen (desquamative Nephritis) stattfindet. Dieser Prozess kann vorübergehen, ohne weitere Folgen zu hinterlassen. Daher erlaubt ein Harnsediment, welches nur aus Epitelialcylindern besteht und nach wenigen Tagen wieder verschwindet, eine günstige Prognose. Finden sich neben den Epitelialschläuchen Eiterkörperchen, so deutet dies auf einen intensiveren entzündlichen Prozess (Pyorrhoe) entweder im Nierenparenchym oder in den Nierenkelchen und dem Nierenbecken.

Granulirte und hyaline Harncylinder dagegen lassen immer auf eine intensivere Erkrankung des Nierenparenchyms schliessen, die in der Regel einen chronischen Verlauf annimmt. Die hyalinen Cylinder entstehen wahrscheinlich durch eine Exsudation faserstoffhaltiger Flüssigkeit in die Nierenkanäle mit nachheriger Gerinnung des Faserstoffes (croupöse Entzündung), die granulirten entweder durch eine weitere Metamorphose des in Harnkanäle ergossenen Exsudates oder durch eine Degeneration des die Harnkanäle auskleidenden Drüsenepitels.

Je grösser die Menge der Cylinder im Harn ist und je länger das Vorkommen derselben anhält, um so intensiver pflegt die damit Hand in Hand gehende Degeneration der Nieren zu sein und um so schlimmer ist in der Regel die Prognose.

Aus einem sehr reichlichen und lange Zeit anhaltenden Fettgehalt der Cylinder (kenntlich an in denselben eingebetteten Fetttropfen und Fettkörnchen) kann man schliessen, dass die Degeneration der Nieren zu einer Fettmetamorphose hinneigt.

Ein fortdauernder Blutgehalt der Cylinder oder des Urines neben den Cylindern lässt eine vorzugsweise Erkrankung der Nierengefässe vermuthen — Rigidität, fettige oder speckige Entartung der Nierenarterien, namentlich der Gefässknäuel, welche als Malpighische Körperchen in die Anfänge der Harnkanäle hineinragen.

Sehr kleiner Durchmesser der Cylinder macht eine Schrumpfung und Verengerung, ein ungewöhnlich grosser eine Erweiterung der Harnkanäle wahrscheinlich, und aus einem sehr ungleichen Durchmesser derselben mit Einschnürungen und Anschwellungen kann man einen varikösen oder ampullösen Zustand der Nierenkanäle vermuthen.

Wo sich, wie dies häufig vorkommt, mehrere der angeführten Modificationen neben einander vorfinden, da hat man Grund, sehr complicirte pathologisch-anatomische Veränderungen in den Nieren anzunehmen.

Pilze. Infusorien.

§. 104.

Pilze und Infusorien finden sich nie in frischem normalen Urin, sie müssten denn zufällig, durch unreine Gefässe etc., in denselben gelangen, häufig jedoch in solchem, der längere Zeit aufbewahrt wurde, und Harn, der in Fäulniss übergegangen ist, zeigt fast immer sowohl Pilze als Infusorien.

Die Infusorien sind immer sehr klein und werden nur unter bedeutenden microscopischen Vergrösserungen an ihrer Beweglichkeit erkannt. Es sind entweder punctförmige Monaden oder linearverlängerte Vibrionen. Sie finden sich vorzüglich in solchem fauligen Urin, der Eiweiss, Schleim, Blut oder Eiter enthält, und bilden sich in manchen Fällen so frühe, dass es scheint, als entstünden sie bereits innerhalb der Harnwege. Dieser Umstand hat insoferne eine praktische Wichtigkeit, als er auf einen Dissolutionszustand der Säfte des betreffenden Kranken hindeutet und bisweilen benutzt werden kann, um bei septischen Zuständen die Stellung einer schlimmen Prognose zu unterstützen. Man muss sich aber in allen solchen Fällen vergewissern, dass nicht etwa die Vibrionen von zufälligen Beimengungen fauliger Stoffe zum Urin, von unreinen Gefässen u. dgl. herrühren.

Pilze im Urin treten in Form von rundlichen oder ovalen Zellen (Sporen und Sporidien) oder von bald einfachen, bald gegliederten oder verästelten Fäden (Thallus, Mycelium) auf. Sie entstehen in der Regel erst nach längerer Aufbewahrung des Urines und haben daher keine praktische Bedeutung. Eine Ausnahme machen die im diabetischen Urin auftretenden Hefenpilze, welche in der Form ovaler Zellen, theils einzeln, theils zu perlschnurähnlichen Reihen verbunden vorkommen (Taf. II, Fig. 2). Sie entwickeln sich in zuckerreichen Urinen, namentlich bei warmem Wetter, spontan, oft bald nach ihrer Entleerung und können so zur Diagnose der Glycosurie benützt werden, sind jedoch für sich allein kein ganz sicheres Zeichen, dass ein Urin Zucker enthält.

Saamenfaden. Spermatozoiden.

§. 105.

Saamenfaden lassen sich im Urin nur durch das Microscop, und zwar nur durch bedeutende Vergrösserungen desselben nachweisen. Man erkennt sie leicht an ihrer eigenthümlichen, der der Froschlarven ähnlichen Gestalt. Da sie sich selten in grosser

Menge, oft nur einzeln im Urin finden, so ist es nöthig, um sie sicher aufzufinden, den Urin in einem hohen, spitzzulaufenden Glase (Champagnerglase) längere Zeit ruhig stehen zu lassen und dann nach vorsichtigem Abgiessen der oberen Partie, den untersten Theil, der die zu Boden gefallenen Spermatozoiden enthält, microscopisch zu untersuchen.

Die *Bedeutung* derselben ist von selbst klar. Im Urin von Männern deuten sie immer an, dass eine Saamenergiessung stattgefunden hat, ein Coitus oder eine Pollution; sie führen bisweilen zur Entdeckung von Onanie. Im Urin von Weibern liefern sie, vorausgesetzt, dass nicht etwa ein absichtlicher Zusatz von Sperma zum Urin stattgefunden hat, den Beweis, dass ein Coitus vollzogen wurde.

Zweite Abtheilung.

Quantitative Veränderungen des Urines.

§. 106.

Die quantitativen Veränderungen des Urines, namentlich die Vermehrung oder Verminderung der normalen Urinbestandtheile, wurden bis in die neueste Zeit von den praktischen Aerzten viel weniger berücksichtigt, als die bisher betrachteten qualitativen Veränderungen dieser Flüssigkeit. Der Grund lag theils daran, weil bisher überhaupt dem chemischen Moment in Krankheiten und den Veränderungen des Stoffwechsels in denselben weniger Werth beigelegt wurde, theils aber daran, dass die bisher bei solchen Untersuchungen angewandten Methoden sehr schwierig, mühsam und zeitraubend waren, viele Apparate, ja häufig ein vollständig eingerichtetes Laboratorium voraussetzten, daher sie fast nur von eigentlichen Chemikern angewandt wurden. In neuerer Zeit wurden jedoch durch Einführung neuer Methoden, namentlich der sogenannten Titrirmethoden, manche hierher gehörige Untersuchungen im hohen Grade vereinfacht, so dass sie sich rasch und ohne grosse Apparate, selbst von praktischen Aerzten ausführen lassen. Zugleich macht sich immer mehr die Wichtigkeit, ja Nothwendigkeit quantitativer Bestimmungen der verschiedenen Abschnitte des Stoffwechsels bei Kranken geltend, und es ist zu hoffen, dass in dem Maasse, als sich die Wichtigkeit solcher Untersuchungen für Diagnose, Prognose und Therapie immer deutlicher herausstellen wird, auch die praktischen Aerzte immer häufiger zu solchen Untersuchungen ihre Zuflucht nehmen werden. Möchte der folgende Versuch, die Wichtigkeit solcher Bestimmungen auch für den praktischen Arzt, so weit es gegenwärtig möglich ist, darzulegen, etwas dazu beitragen, zur Anwendung derselben in weiteren Kreisen aufzumuntern!

Die quantitativen Veränderungen des Urines zerfallen je nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit ihrer Ausführung in zwei grosse Gruppen:

I. solche, welche sich ohne eigentliche chemische Analyse auffinden lassen und die wegen der Leichtigkeit ihres Nachweises vorzugsweise Wichtigkeit für den Arzt haben;

II. solche, zu deren Nachweis eine quantitative chemische Analyse erfordert wird, und deren Nachweis desshalb schwieriger und umständlicher ist.

I. Leichter nachzuweisende quantitative Veränderungen des Urines.

Es gehören hierher: die Harnmenge; der feste Rückstand und das spezifische Gewicht des Urines; die Farbe des Harns. Der Nachweis aller dieser Puncte ist so leicht, erfordert so wenig Apparate und so wenig Zeit, dass kein praktischer Arzt Entschuldigung findet, wenn er dieselben in den Fällen vernachlässigt, in welchen sie beitragen können, eine vollkommnere Einsicht in einen vorliegenden Krankheitsprozess möglich zu machen.

Harnmenge.

§. 107.

J. Vogel im Archiv für gemeinschaftliche Arbeiten. Bd. I. S. 104 ff.

Das Verfahren, welches man zur Bestimmung der Harnmenge einzuschlagen hat, wurde bereits im §. 50 beschrieben. Man bedient sich dazu am einfachsten der Messung; die Bestimmung durch Wägung ist umständlicher.

Die Bestimmung der Harnmenge hat nur dann einen Sinn, wenn man zugleich die Zeit kennt, innerhalb welcher der gemessene Harn abgesondert wurde. Es ist am bequemsten, den entleerten Urin entweder innerhalb je 24 Stunden oder innerhalb je einer Stunde zu sammeln, oder wenigstens die gefundene Menge auf diese Zeitdauer zu berechnen. Bei genauen Bestimmungen der Harnmenge ist es natürlich für den Arzt unerlässlich, sich die Gewissheit zu verschaffen, dass aller entleerte Urin auch wirklich gesammelt wurde und nichts davon mit dem Stuhlgang oder auf andere Weise verloren ging, oder dass nicht Wasser etc. in das Uringlas gegossen wurde.

Blosse Abschätzung der Urinmenge ohne Wägung oder Messung kann zwar dem Arzte in einzelnen Fällen wichtige Fingerzeige geben, eignet sich aber nicht zu genauen Bestimmungen. Da aber graduirte Uringläser gegenwärtig so leicht und billig zu beschaffen sind und überdies viel geeigneter sind, als porzellanene oder irdene Nachtgeschirre, um die Farbe, Durchsichtigkeit, Sedimente und sonstigen Eigenschaften des Urines zu erkennen, so

sollte der Arzt auch in der Privatpraxis in allen Fällen, in denen die Betrachtung des Urines von Wichtigkeit ist, ersteren den Vorzug geben.

Um bei chronischen Kranken die mittlere Harnmenge (die individuelle Harngrösse) zu ermitteln, genügt es nicht, den Urin während eines einzigen Tages zu messen, da während dieser kurzen Zeit zufällige Einflüsse gar zu leicht vermehrend oder vermindernd auf die Urinmenge einwirken können, man muss vielmehr den Urin mehrere Tage nacheinander messen und daraus das Mittel für 24 Stunden ziehen.

Um vorübergehende Einflüsse kennen zu lernen, ist es besser, die Harnmenge auf eine Zeitstunde zu berechnen.

Die Bestimmung der Harnmenge bildet die Basis für alle übrigen quantitativen Bestimmungen der Urinbestandtheile. Sie hat aber auch nicht selten für sich allein einen grossen Werth, indem sie Aufschluss giebt über die Thätigkeit der Nieren, namentlich über das Vermögen derselben, Wasser aus dem Organismus abzuscheiden.

In vielen Fällen ist es von Wichtigkeit für den Arzt, das Verhältniss der Harngrösse zur Grösse der Lungenexhalation, der Perspiration und der Kothausscheidung quantitativ zu bestimmen, weil sich daraus manche Anhaltspuncte für die Beurtheilung eines Krankheitszustandes, wie für Prognose und Therapie desselben ergeben. So ist bei den meisten Brustleiden, Herz- und Hautkrankheiten eine Verminderung der Urinabsonderung bei gleichzeitiger Vermehrung der Lungenexhalation eine ungünstige Erscheinung und der Arzt hat in solchen Fällen die Aufgabe, die Urinabsonderung zu steigern, um die kranken Organe zu erleichtern und von ihnen abzuleiten. Umgekehrt verhält es sich bei den meisten Krankheiten der Nieren, wo der Arzt, namentlich im Anfange derselben, die Aufgabe hat, die Nierenthätigkeit herabzusetzen und durch Antreiben der anderen Secretionen die Urinmenge zu vermindern.

Bei andauernder übermässiger Vermehrung der Urinabsonderung (Polyurie, Diabetes) ist die Bestimmung der Urinmenge das erste und wichtigste Mittel, um die Natur der Krankheit zu erkennen.

Um bestimmen zu können, ob in einem vorliegenden Falle die Urinmenge vermehrt oder vermindert ist, genügt es natürlich nicht, den Harn zu messen; man muss auch wissen, in wie weit die gefundene Grösse die Norm übersteigt oder unter derselben zurückbleibt. Man muss also dazu die normale Uringrösse eines Individuums kennen. Wo es sich um sehr genaue Bestimmungen handelt, wie z. B. bei physiologischen Experimenten über die

Wirkung, welche verschiedene Einflüsse auf die Harnabsonderung haben, da muss die normale Uringrösse des betreffenden Individuums zur Versuchszeit jedesmal auf experimentellem Wege festgestellt werden. Bei Untersuchungen an Kranken dagegen, wobei man sich in der Regel mit approximativen Bestimmungen begnügen muss, kann man der individuellen Uringrösse, welche sich häufig in solchen Fällen nicht ermitteln lässt, die allgemeine mittlere Uringrösse substituiren, wie sie durch zahlreiche Beobachtungen an verschiedenen Individuen gefunden wird.

Gegen diesen Grundsatz wird in der Praxis häufig gefehlt, indem bald Aerzte es mit dergleichen Untersuchungen zu wenig genau nehmen und so aus an sich richtigen Beobachtungen, an die sie aber den Maasstab einer unrichtigen Voraussetzung legen, falsche Schlüsse ziehen, bald überexacte Physiologen approximative an Kranken angestellte Untersuchungen, sehr mit Unrecht verwerfen, weil sie ihnen nicht genau genug scheinen. Es scheint daher wünschenswerth, durch einige Beispiele diese Verhältnisse recht anschaulich zu machen.

Wir wissen, dass die mittlere Uringrösse eines gesunden Erwachsenen in der Stunde 60 bis 70 ccm. beträgt, dass sie aber zwischen 30 und 100 ccm. schwanken kann. Wenn ich nun finde, dass bei einer Person, deren individuelle Uringrösse ich nicht kenne, unter dem Einfluss eines Arzneimittels eine mittlere stündliche Urinmenge von 80 ccm. ausgeschieden wird, so lässt sich zwar daraus vermuthen, dass das angewandte Mittel eine diuretische Wirkung hatte, aber der Schluss ist nicht ganz sicher, da eine Urinmenge von 80 ccm. noch innerhalb der Grenzen der normalen Schwankungen liegt. Noch weniger lässt sich aus diesem Versuche schliessen, um wieviel die Urinmenge durch das angewandte Mittel vermehrt wurde, da ja möglicherweise die individuelle Uringrösse der betreffenden Person etwas unter oder über dem allgemeinen Mittel liegen kann. Um in diesem Falle ein zuverlässiges Resultat zu erhalten, bleibt Nichts übrig, als durch recht zahlreiche Beobachtungen die individuelle Uringrösse der Person zur Zeit des Versuches möglichst genau zu ermitteln und die gefundene Grösse mit der unter dem Einflusse des Arzneimittels producirten Urinmenge zu vergleichen.

Finde ich dagegen, dass eine Person bei wiederholten Versuchen nach dem reichlichen Genuss von Getränken (Wasser, Thee etc.) eine durchschnittliche stündliche Harnmenge von 400 ccm. entleert, so kann ich daraus, auch ohne die individuelle Harngrösse der betreffenden Person genau zu kennen, mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass die genossenen Getränke eine diuretische Wirkung hatten. Die stündlich entleerten 400 ccm. Urin überragen das allgemeine stündliche Mittel um so viel, dass es für das Resultat ziemlich gleichgültig ist, ob die wahre individuelle Harngrösse der betreffenden Person 40, 60 oder 80 ccm. in der Stunde beträgt.

Ganz so verhält es sich in vielen Fällen bei Kranken. Die mittlere Uringrösse bei gut lebenden gesunden Erwachsenen beträgt in 24 Stunden 1400 — 1600 ccm., bei solchen, die weniger trinken, 1200 — 1400 ccm. Finde ich nun, dass ein Kranker in 24 Stunden nur 400 ccm. Urin entleert, so kann ich hieraus mit vollkommener Sicherheit auf eine wesentliche Verminderung seiner

Urinsecretion schliessen; die Abnahme ist so bedeutend, dass nicht viel darauf ankommt, zu wissen, ob die normale individuelle Uringrösse der betreffenden Person 1200, oder ob sie 1400 ccm. beträgt. Mit derselben Sicherheit kann man schliessen, dass bei einem Kranken, der in 24 Stunden 2500 oder 3000 ccm. Harn entleert, eine abnorme Vermehrung dieser Flüssigkeit besteht, selbst wenn man die individuelle normale Uringrösse der betreffenden Person nicht genau ermittelt hat.

Zahlreiche Beobachtungen haben ergeben, dass bei gesunden Erwachsenen die mittlere Urinmenge beträgt

a. in 24 Stunden

bei gut genährten, reichlich trinkenden Personen . . . . 1400 — 1600 ccm.
bei weniger Trinkenden . . . . 1200 — 1400 „

b. in einer Stunde

bei reichlich Trinkenden . . . . 60 — 70 „
bei weniger Trinkenden . . . . 50 — 60 „

Berechnet man die mittlere Urinmenge auf das **Körpergewicht**, so ergiebt sich für 1 Kilogramm (= 2 Pfund) eine mittlere stündliche Urinmenge von 1 ccm. **1 Kilogramm Erwachsener entleert also in der Stunde durchschnittlich 1 ccm. Urin.**

Auf die **Körperlänge** berechnet, entleeren 100 Centim. Erwachsener in der Stunde durchschnittlich 40 ccm. Urin.

Bei solchen Personen, die nicht sehr regelmässig leben, kommen jedoch sehr bedeutende Schwankungen in der täglichen und stündlichen Urinmenge vor.

Die tägliche Menge kann schwanken zwischen 1000 und 3000, die stündliche zwischen 20 und 200 ccm.

Diese Schwankungen hängen grossentheils von verschiedenen äusseren Einflüssen ab, vom Essen und namentlich Trinken, von Vermehrung oder Verminderung der Perspiration und bewegen sich bei regelmässig lebenden Personen innerhalb viel geringerer Grenzen als bei unregelmässig lebenden.

Man beobachtet ferner ziemlich regelmässige Differenzen der stündlichen Urinmenge nach den **Tageszeiten**. So ist hier zu Lande die stündliche Urinmenge durchschnittlich am grössten in den Nachmittagsstunden, nach der Hauptmahlzeit (77 ccm. in der Stunde), am kleinsten während der Nacht (58 ccm. in der Stunde) und ist eine mittlere während der Morgenstunden (69 ccm.). Man muss daher in allen Fällen, in denen es sich darum handelt, die Wirkung eines Einflusses auf die Harnmenge genau zu bestimmen, auch auf die Tageszeit Rücksicht nehmen, in der die Versuche angestellt wurden.

Fragt man, durch welche Einflüsse die Urinmenge vermehrt

oder vermindert wird, so ist die Antwort sehr schwierig, hauptsächlich aus dem Grunde, weil eine grosse Anzahl von Einflüssen gleichzeitig vermehrend und vermindernd auf die Harnabsonderung einwirken, die sich gegenseitig aufheben oder unterstützen, so dass es sehr schwer ist, die Grösse jedes einzelnen Einflusses isolirt zu bestimmen.

Sehr entschieden wird die Urinabsonderung vermehrt durch reichliches Trinken, wenn gleich sicherlich nicht in der von *Falck* behaupteten Weise, dass die Gesammtmenge des getrunkenen Wassers durch den Urin ausgeleert würde. Jedermann weiss ja, dass Jemand, der bei grosser Hitze viel trinkt und dabei sich körperlich sehr anstrengt, stark schwitzt, und genaue Versuche haben gezeigt, dass unter solchen Umständen ein grosser Theil des getrunkenen Wassers nicht durch die Nieren, sondern durch die Haut weggeht. Die verschiedenartigsten Getränke, wie gewöhnliches Wasser, kohlensäurereiches Wasser, Bier, Wein, Thee etc. wirken, wenn sie in hinreichender Menge genossen werden, bei Gesunden diuretisch (dagegen nicht ebenso bei allen Kranken); die ohne Zweifel vorhandenen Differenzen in der diuretischen Wirkung der einzelnen Getränke lassen sich aber sehr schwer genauer bestimmen, da hiebei eine Menge sehr wechselnder Verhältnisse modificirend einwirken, überdies die bei den einzelnen Personen bestehende individuelle Disposition hierbei eine Rolle spielt.

Beispiele. Durch reichliches Wassertrinken wurde die stündliche Urinmenge bei gesunden Männern von 60 bis 70 ccm. auf 300, 400 ja 600 ccm und selbst mehr erhöht.

Bei 12 Studenten, welche des Versuchs wegen reichliche Mengen Bier tranken, wurde die mittlere stündliche Urinausscheidung auf 473 ccm. erhöht; das Minimum betrug 212, das Maximum 838 ccm. in der Stunde.

Durch verminderte Aufnahme von Flüssigkeit (Entziehung der Getränke bis zum heftigsten Durstgefühl) wird die Urinmenge vermindert, jedoch nicht in demselben Grade, als sie durch reichliches Trinken vermehrt wird.

Beispiel. Vier männliche Individuen von 20 — 25 Jahren wurden auf trockene Diät gesetzt. Die mittlere stündliche Urinmenge derselben, welche bei gewöhnlicher Kost 86 ccm. betragen hatte, sank auf 37 ccm. (*Mosler.*)

Alle Einflüsse, welche die Wasserausscheidung aus dem Körper auf anderen Wegen erhöhen, vermindern die Urinabsonderung; so vor Allem reichliche Schweisse, reichliche wässerige Stuhlgänge, reichliches Erbrechen.

Alle Einflüsse dagegen, welche die übrigen wässerigen Ausscheidungen aus dem Körper beschränken, vermehren die Urinmenge: so grosse Feuchtigkeit der Luft, welche die Haut- und

Lungenexhalation beschränkt, andere Einflüsse, welche die Hautperspiration herabsetzen, wie Kälte.

Die hiehergehörigen Einflüsse äussern ihre Wirkung auf die Urinmenge selten rein, so dass die beobachtete Harnmenge in solchen Fällen fast nie einen Maasstab der Wirkung eines bestimmten Einflusses abgiebt. Aus diesem Grunde unterlasse ich es, numerische Beispiele mitzutheilen, wiewohl mir viele zu Gebote stehen. Um die Grösse dieser Einflüsse im Allgemeinen einigermaassen bestimmen zu können, mag folgende Betrachtung dienen. Die Menge des Wassers, welche durch den Urin entleert wird, beträgt ungefähr ebensoviel, als die durch Haut, Lungenexhalation und Koth zusammen entleerte. Wenn daher die Vermehrung oder Verminderung einer einzigen dieser letzteren Functionen einen beträchtlichen Einfluss auf die Urinmenge ausüben soll, muss sie schon sehr bedeutend sein.

Einen sehr entschiedenen Einfluss auf die Urinmenge hat die ohne Zweifel vom Nervensystem abhängige Intensität der Nierenthätigkeit. Diese ist im Allgemeinen grösser bei angestrengter körperlicher und geistiger Thätigkeit, geringer in der Ruhe und während des Schlafes; sie steigert und vermindert sich bei vielen Krankheitszuständen.

Als Mittel aus einer sehr grossen Anzahl von Beobachtungen, die an sieben Männern angestellt wurden, ergab sich als durchschnittliche stündliche Harnmenge während der Nachtruhe nur 58 ccm., während der Tageszeit dagegen 73 ccm. Dass hier die Ruhe und nicht etwa andere während der Nacht wirksame Einflüsse die Differenz bedingen, ergiebt sich daraus, dass Personen, welche während der Nacht körperlich oder geistig arbeiten, eben soviel Urin entleeren, als am Tage.

Am schlagendsten ist der Einfluss der Nierenthätigkeit auf die Harnabsonderung bei Wassersüchtigen. Bei einem Hydropischen. der durchschnittlich nur 400 ccm. in 24 Stunden entleert, kann durch Diuretica, ja durch blosse Steigerung der Körperenergie in kürzester Zeit die Urinsecretion bis auf 3000, ja 5000 ccm. per Tag gesteigert werden, ohne dass in der Lebensweise, der Menge des Getränkes etc. eine wesentliche Veränderung stattgefunden hätte.

Suchen wir die verschiedenen Einflüsse, von denen die Urinmenge abhängt, auf die einfachste physiologische Formel zurückzuführen, so lässt sich diese etwa folgendermassen ausdrücken:

Die Faktoren, von denen die Menge des abgesonderten Urines hauptsächlich bedingt wird, sind

1. der grössere oder geringere Wassergehalt des Blutes. Er wird durch reichliche Zufuhr von Flüssigkeit zu demselben erhöht, durch reichliche Wasserausscheidung aus demselben vermindert.

2) die excretorische Thätigkeit der Nieren. Diese ist sicherlich keine einfache Kraft; sie hängt ab von der Grösse des Blutdrucks in den Nierenarterien, namentlich den Glomerulis; von der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher der Urin aus den Harnkanälchen abfliessen kann; von Zuständen

des Nervensystemes überhaupt und der Nierennerven insbesondere etc. — aber diese einzelnen Momente lassen sich bis jetzt nicht genauer bestimmen; wir fassen sie daher unter dem obigen allgemeinen Ausdruck zusammen.

Urinmenge bei Kranken.

Bei Kranken weicht die Harnmenge sehr häufig von der Norm ab. Diese Abweichungen sind bald mehr zufällig, von verschiedenen Einflüssen abhängig, bald constant und wesentlich, so dass sie bei Krankheiten derselben Art immer auf dieselbe Weise eintreten. Die zur letzteren Klasse gehörigen Abnormitäten der Urinmenge bei Kranken haben für den Arzt eine grosse Wichtigkeit und sind vielfach von Bedeutung für die Diagnose, Prognose und Therapie der Krankheisprozesse. Die wichtigsten derselben sind folgende:

1. Bei allen akuten fieberhaften Krankheitsprozessen nimmt mit höchst seltenen Ausnahmen, wohin z. B. die Paroxysmen der meisten Wechselfieber gehören, während der Acme die Urinmenge bedeutend ab und steigt erst wieder, wenn die Intensität der Krankheit nachlässt; erst während der Reconvalescenz erhebt sie sich wieder zur Norm, ja übersteigt dieselbe bisweilen.

Daher giebt in allen solchen Krankheitsfällen die Harnmenge, namentlich in Verbindung mit der Harnfarbe (vgl. §. 109), dem Arzte wichtige Fingerzeige. So lässt eine konstante, von Tag zu Tag zunehmende Verminderung der Harnmenge schliessen, dass die Intensität der Krankheit im Zunehmen begriffen ist — ein fortdauernd niedriger Stand der Harnmenge (unter 800 ccm. per Tag), dass die Intensität der Krankheit nicht abgenommen hat — während ein stetiges Steigen der Harnmenge anzeigt, dass die Energie der Krankheit gebrochen ist.

Eine Erklärung dieses allgemeinen, für die Gestaltung der Verhältnisse des Stoffwechsels in fieberhaften Krankheiten hochwichtigen Gesetzes jetzt schon geben zu wollen, möchte noch zu früh sein. Eine nähere Untersuchung des Urines in allen diesen Fällen ergiebt, dass die Verminderung der Urinmenge fast ausschliesslich von einer Verminderung der Wasserausscheidung durch die Nieren abhängt; wodurch aber diese bedingt wird, ob durch Verminderung des Blutdrucks, Abnahme des Nerveneinflusses, oder andere unbekannte Umstände, wage ich nicht zu entscheiden.

Diese Abnahme der Harnmenge findet bei allen akuten fieberhaften Krankheiten, wie Pneumonien, Pleuresien, Typhen, rheumatischen, gastrischen, pyämischen Fiebern etc. mit höchst seltenen Ausnahmen statt und jeder Arzt hat

so leicht und so häufig Gelegenheit, dieselbe zu beobachten, dass Beispiele ganz überflüssig erscheinen. Die folgenden sollen nur dienen, den Gang der Urinabsonderung in solchen Fällen anschaulicher zu machen.

A., Wärter in meiner Klinik, dessen Harngrösse im Normalzustand längere Zeit hindurch genau bestimmt worden war, erkrankte am Typhus. Die Harnmenge, welche vorher im Mittel etwa 1800 ccm. täglich betragen hatte, fiel innerhalb 3 Tagen stetig bis auf 200 ccm., stieg in den nächsten fünf Tagen ebenso stetig bis zur Normalzahl, erhob sich dann über dieselbe bis auf 2200 ccm. und kehrte allmälig zur Norm zurück.

Bei einem Kranken mit Pneumonie fiel die Harnmenge im Anfang der Krankheit auf 500 ccm., stieg dann stetig innerhalb 10 Tagen bis zur Norm, überstieg diese und erhob sich bis 3000 ccm., um allmälig zur Norm zurückzukehren und mit geringen Schwankungen normal zu bleiben.

2. Gegen das tödtliche Ende von Krankheiten, akuten sowohl als chronischen, sinkt häufig die Urinmenge und nimmt entweder stetig ab oder bleibt längere Zeit mit Schwankungen sehr niedrig. Doch ist dies nicht immer der Fall: bisweilen vermindert sich die Harnmenge bis zum Eintritt des Todes nicht wesentlich (bleibt über 800 ccm. per Tag). Dies rührt ohne Zweifel daher, dass in vielen Fällen die letzte Ursache des Todes in einem allmäligen Sinken des Stoffwechsels gesucht werden muss, während in anderen Fällen derselbe plötzlich durch Störungen der Nerventhätigkeit, Hemmung der Herz- und Athembewegungen etc. herbeigeführt wird.

3. Unter den chronischen Krankheiten hat die Urinmenge für den Arzt ein besonderes Interesse bei Wassersuchten und in den Fällen, welche man mit dem gemeinschaftlichen Namen Diabetes zu bezeichnen pflegt.

Bei Wassersuchten ist in der Regel die Urinmenge, und zwar vorzüglich die Wasserabscheidung durch die Nieren, wesentlich vermindert. Dadurch werden Bestandtheile, die ausserdem entleert werden, namentlich Wasser, im Blute zurückgehalten und als Folge davon entweder die Exsudation von wässerigen (hydropischen) Flüssigkeiten in das Zellgewebe, seröse Höhlen etc. begünstigt, oder die Resorption bereits vorhandener hydropischer Ergüsse erschwert. Es ist eine alte Erfahrung, dass Wassersuchten vorzugsweise durch Vermehrung der Harnabsonderung (Diuretica) geheilt werden; und die grössere oder geringere Harnmenge ist bei Hydropischen in der Regel nicht nur der sicherste Maasstab für die Prognose, sondern liefert auch die Hauptanhaltspuncte für die Therapie.

Mit dem Namen Diabetes pflegt man die Krankheiten zu bezeichnen, bei welchen die Harnmenge längere Zeit hindurch die Norm bedeutend übersteigt. Für die Beurtheilung dieser Fälle ist aber die Harnmenge allein nicht ausreichend, es ist

vielmehr nothwendig, neben derselben auch auf die Menge der festen Bestandtheile, welche der Urin enthält, Rücksicht zu nehmen (vgl. §. 108).

4. Es versteht sich von selbst, dass auch bei Kranken alle die Momente in Betracht kommen, welche bei Gesunden auf die Harnmenge Einfluss haben. So kann auch bei Kranken durch reichliches Trinken, durch eine wässerige Beschaffenheit des Blutes in Verbindung mit einer erhöhten Secretionsthätigkeit der Nieren die Urinmenge vorübergehend vermehrt werden. Häufiger wird sie vermindert, so vorübergehend durch Schweiss, Diarrhöen und andere wässerige Ausleerungen: dauernd in der Regel dadurch, dass Kranke weniger geniessen als Gesunde und bei ihnen häufig der Stoffwechsel im Allgemeinen vermindert ist.

Fester Rückstand und specifisches Gewicht des Urines.

§. 108.

J. Vogel. Archiv für gemeinschaftl. Arbeiten. Bd. I. S. 119 ff.

1. Die Methoden, um den festen Rückstand eines Urines, so wie den Gehalt desselben an Wasser und anderen bei 100° flüchtigen Bestandtheilen quantitativ zu bestimmen, wurden bereits im §. 52 beschrieben. Die beiden dort angeführten Verfahrungsweisen sind sehr umständlich und zeitraubend, so dass sie für praktische Zwecke selten in Anwendung kommen können; doch lassen sie sich in allen den Fällen nicht umgehen, in denen es auf genaue Bestimmung des Wassergehaltes oder des festen Rückstandes eines Urines ankommt.

Für diejenigen ärztlichen Zwecke, bei denen es sich um blos approximative Bestimmungen handelt, lassen sie sich mit Vortheil dadurch ersetzen, dass man das specifische Gewicht des Urines bestimmt und aus diesem auf seinen Gehalt an festen Bestandtheilen schliesst. Die Methode, das specifische Gewicht zu bestimmen, ist im §. 51 erläutert. Man bedient sich dazu am besten der sogenannten Urometer, gläserner Araeometer, welche in den zu prüfenden Urin eingesenkt werden. Solche Araeometer, sehr zweckmässig eingerichtet und mit dem nöthigen Zubehör versehen, sind zu haben bei *Niemann* in Alfeld und bei *F. A. Greiner* in Berlin (s. die Preisverzeichnisse im Anhang).

Wäre der Urin eine Flüssigkeit, welche abgesehen von einem wechselnden Wassergehalt immer dieselben Bestandtheile in demselben Verhältnisse enthielte, so könnte man aus dem specifischen Gewichte desselben seinen Gehalt an festen Bestandtheilen mit ziemlicher Schärfe bestimmen, ähnlich wie man den Procentgehalt eines Spiritus, oder einer Schwefelsäure etc. auf diesem Wege

ermittelt. Leider ist dies nicht der Fall, die Menge der einzelnen Urinbestandtheile steigt und fällt in einem sehr verschiedenen Verhältnisse und desshalb giebt das Verfahren, aus dem specifischen Gewichte eines Urines auf seinen Gehalt an festen Bestandtheilen zu schliessen, keineswegs genaue, sondern immer mehr oder weniger unsichere Resultate. Die bequemste Formel, um aus dem specifischen Gewichte eines Urines seinen Gehalt an festen Bestandtheilen zu berechnen, ist die *Trapp'sche,* welche darin besteht, dass man die beiden letzten Zahlen des gefundenen specifischen Gewichtes verdoppelt. Das Produkt giebt an, wieviel Grammes 1000 Grms. des fraglichen Urines an festen Bestandtheilen enthalten? Bei einem specifischen Gewicht von 1010 enthält demnach ein Urin in 1000 Grms. 20 Grm. feste Theile, bei 1015 30 Grm., bei 1020 40 Grm. u. s. f.

Um nicht durch Schlüsse aus dem specifischen Gewicht des Urines auf seinen Gehalt an festen Bestandtheilen zu Irrthümern verleitet zu werden, muss man sich vor allen Dingen klar machen, wie gross die Genauigkeit dieser Methode ist, und wie gross die Fehler sind, zu denen sie Veranlassung geben kann? Zahlreiche eigene Versuche und Zusammenstellungen fremder Beobachtungen haben mich gelehrt, dass man bei der Bestimmung des festen Rückstandes eines Urines aus seinem specifischen Gewicht bei ganz normalen Urinen leicht einen Fehler um $^1/_{10}$, ja $^1/_7$ begeht, der bei Urinen Kranker, namentlich bei solchen mit hohem specifischen Gewicht, noch viel beträchtlicher werden, und sich bis auf $^1/_5$, ja $^1/_4$ steigern kann. Gesetzt, ich finde in 3 auf einander folgenden Tagen bei einem Kranken als festen Rückstand des Urines nach der *Trapp*'schen Formel berechnet 55, 50 und 60 Grm., so sind diese Differenzen so gering, dass sie noch innerhalb die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, und es wäre durchaus ungerechtfertigt, zu sagen, dass der Kranke an dem Tage, an welchem die Berechnung 60 Grm. ergab, am meisten, an jenem, wo 50 Grm. gefunden wurden, am wenigsten feste Theile durch den Urin entleerte. Ein solcher Schluss wäre nur dann gerechtfertigt, wenn die Menge der festen Urinbestandtheile durch eine genauere Methode, durch Abdampfen, bestimmt worden wäre. Finde ich dagegen aus dem spezifischen Gewicht, dass Jemand, der im Durchschnitt täglich etwa 60 Grm. feste Theile durch den Urin entleert, an einem Tage nur 30 Grm. secernirt, so bin ich vollkommen berechtigt, zu sagen, dass er an diesem Tage viel weniger feste Theile durch den Urin entleert hat, als gewöhnlich, denn die Differenz ist so gross, dass sie sich durch einen Beobachtungsfehler nicht erklären lässt; dagegen wäre die Behauptung, der Betreffende hätte an jenem Tage nur halb so viel feste Theile entleert als gewöhnlich, eine sehr gewagte und nur als eine ungefähre zu betrachten, da eine direkte Bestimmung statt 30 Grm. vielleicht 28 oder 36 etc. ergeben würde.

Da alle solche Bestimmungen des festen Rückstandes aus dem spezifischen Gewicht so wenig genaue Resultate geben, so erscheint es ziemlich gleichgültig, ob man sich zur Berechnung des *Trapp*'schen Coefficienten (2) oder eines anderen etwas verschiedenen (z. B. des *Häser*'schen = 2,33) bedient, da der Unterschied derselben (zwischen dem *Trapp*'schen und *Häser*'schen = $^1/_6$) noch in die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fällt. Doch scheint mir nach neueren Erfahrungen der Coefficient 2 im Allgemeinen richtiger für Urine

von geringem, der von 2,33 richtiger für solche von hohem specifischen Gewicht. Aus demselben Grunde kann man auch Temperaturdifferenzen des Urines, wenn sie nicht 4 — 5° übersteigen, bei dieser Bestimmung vernachlässigen.

2. Welche Schlüsse lassen sich, namentlich vom Standpunct des praktischen Arztes, aus der Menge des festen Rückstandes und dem specifischen Gewicht des Urines ziehen?

Zunächst dient das specifische Gewicht, um daraus das Gewicht einer gemessenen Urinmenge zu berechnen. Die Rechnung ist von selbst klar: 1000 ccm. Urin von 1024 spec. Gew. wiegen 1024 Grm. u. s. f.

Ferner gewährt das specifische Gewicht des Urines und die daraus berechnete oder auf direktem Wege gefundene Menge der festen Theile eine vielfach wichtige Einsicht in manche quantitative Verhältnisse des Stoffwechsels, namentlich in die Mengen von festen Theilen und von Wasser, welche unter gewissen Verhältnissen und in einer gewissen Zeit durch den Urin entleert werden.

Zur Beurtheilung dieser Verhältnisse ist vor Allem nöthig, dass man die normalen Verhältnisse genau kennt.

Das mittlere specifische Gewicht des Urines ist bei erwachsenen Männern im Normalzustande etwa 1020. Daraus berechnet sich bei einer mittleren täglichen Urinmenge von 1400—1600 ccm. eine mittlere tägliche Entleerung von 55—65 Grm. fester Bestandtheile durch den Urin.

In der Stunde entleeren durchschnittlich 100 Kilogrm. Mann 4,1 Grm., 100 Centim. Mann 1,5 Grm. feste Theile.

Diese Zahlen bilden die Basis für die Erkennung und Beurtheilung mancher Abnormitäten des Stoffwechsels in Krankheiten.

In den meisten akuten Krankheiten scheint die tägliche Entleerung von festen Theilen durch den Urin etwas geringer als bei Gesunden: sie beträgt statt 60 nur 40—50 Grm. täglich. Da aber solche Kranke in der Regel nur Flüssigkeiten geniessen, welche wenig feste Bestandtheile enthalten, so befinden sie sich in ähnlicher Lage wie Hungernde, die Ausscheidung der festen Urinbestandtheile erfolgt bei ihnen auf Kosten ihres Körpers, sie zehren von ihrem eigenen Fleische und magern ab.

Ein besonderes praktisches Interesse hat die Bestimmung des festen Urinrückstandes in allen den Fällen, in welchen die Urinabsonderung sehr vermehrt ist (Polyurie). Sie lassen sich nach der grösseren oder geringeren Menge fester Bestandtheile, welche der Urin enthält, in zwei sehr scharf getrennte Gruppen bringen.

1. Der reichlich abgesonderte Urin enthält viele feste Theile, mehr als im Normalzustande, ja manchmal mehr als dem Körper

durch die Nahrungsmittel zugeführt werden kann. Dadurch entsteht ein Missverhältniss in der Ernährung, die betreffenden Kranken werden schwach und magern ab. Man bezeichnet die zu dieser Gruppe gehörigen Fälle mit dem gemeinschaftlichen Namen Diabetes, der in zwei weitere Unterabtheilungen zerfällt, je nachdem der Urin entweder Zucker enthält (Diabetes mellitus), oder frei ist von Zucker, dagegen um so reicher an verschiedenen anderen festen Bestandtheilen (Diabetes insipidus).

2. Der sehr reichliche Urin hat ein geringes specifisches Gewicht und enthält verhältnissmässig wenig feste Theile. Durch ihn wird daher hauptsächlich nur Wasser aus dem Körper fortgeschafft, das sehr leicht wieder ersetzt werden kann; es entsteht desshalb keine Abmagerung, keine Hektik, im Gegentheil wird der Vorgang bisweilen wohlthätig und unterstützt die Entfernung krankhafter Produkte, wie in manchen Fällen von Hydrämie, von Wassersuchten. Diese Form der vermehrten Urinausscheidung (**Hydrurie**) muss daher vom eigentlichen Diabetes auf das Bestimmteste unterschieden werden.

Beispiele. Eine Frau von 31 Jahren, welche seit längerer Zeit an Erscheinungen von Anämie und Hysterie litt, mit Schwindel, Kopfschmerzen, Krämpfen in den Nackenmuskeln, Empfindlichkeit mehrerer Rückenwirbel, bleichem Aussehen etc, hatte eine sehr vermehrte Urinabsonderung (das Mittel einer 14tägigen Beobachtung betrug 3080 ccm. täglich). Dabei war das specifische Gewicht desselben nur wenig vermindert, und die daraus berechnete Menge der festen Bestandtheile betrug im täglichen Mittel 87 Grms., also weit über die Norm (das Maximum in 24 Stunden betrug 136 Grms., mehr als das Doppelte der Normalzahl). In diesem Falle, einem wahren Diabetes insipidus, war offenbar die vermehrte Ausgabe von festen Urinbestandtheilen in Verbindung mit einer mangelhaften Ernährung die Hauptursache des Leidens, welches auch durch eine bessere Kost in Verbindung mit Eisen und anderen tonisirenden Mitteln bald gebessert wurde.

Ein Mann von 35 Jahren, von herkulischer Körperconstitution, der an Rheumatismus nuchae litt, hatte ebenfalls eine bedeutend vermehrte Urinabsonderung (das tägliche Mittel aus 24 Beobachtungstagen betrug 2983 ccm.), aber das spezifische Gewicht war sehr gering (zwischen 1005 und 1012) und die daraus berechnete mittlere Menge der täglich entleerten festen Bestandtheile betrug nur 42 Grm., blieb also unter der Norm. Der Fall dieses Mannes, der unter der vermehrten Urinabsonderung gar nicht zu leiden schien, war offenbar kein Diabetes, sondern eine blosse Hydrurie.

Eine Menge anderer Schlüsse, welche sich aus dem specifischen Gewicht und der Menge der festen Theile des Urines für die quantitativen Verhältnisse des Stoffwechsels in Krankheiten ziehen lassen, ergeben sich für den denkenden Arzt von selbst. So kann man z. B. auf diesem Wege das Verhältniss der festen Theile, welche durch den Urin entleert werden, zur Menge der Stoffe, welche durch Haut und Lungen eliminirt werden, ermit-

teln: man erfährt, wenn man gleichzeitig die Menge der mit den Speisen genossenen festen Bestandtheile ermittelt, das Verhältniss der Einnahmen des Körpers zu den Ausgaben etc. Die Kenntniss aller dieser Puncte ist für den Stoffwechsel in Krankheiten von grosser Wichtigkeit und die dazu nöthigen Hülfsmittel sind von der Art, dass sie sich in jeder Klinik ohne Schwierigkeit beschaffen lassen, aber die Leistungen auf diesem Gebiete sind bis jetzt noch so vereinzelt, dass sich daraus im Augenblick noch keine speciellen Schlüsse ziehen lassen.

Ferner giebt das specifische Gewicht des Urines dem Arzte noch verschiedene Fingerzeige, die zwar für sich allein nicht ausreichen, um daraus bestimmte Schlüsse für Diagnose, Prognose und Therapie zu ziehen, die aber dadurch nützlich werden, dass sie zu weiteren Forschungen Veranlassung geben. Hieher gehören die folgenden Andeutungen:

Unter den festen Bestandtheilen des Urines bildet der Harnstoff in der Regel den Hauptbestandtheil: er beträgt im Durchschnitt ebensoviel, oft mehr als alle übrigen festen Urinbestandtheile zusammengenommen. Daher kann das specifische Gewicht eines Urines auch dienen, um annähernd den Harnstoffgehalt desselben zu bestimmen, wiewohl eine solche Bestimmung immer sehr unsicher ist, und bei der Leichtigkeit, den Harnstoffgehalt auf direktem Wege quantitativ zu bestimmen, nie als wirklicher Ersatz für diese letztere Methode gebraucht werden kann.

Ein Urin, dessen Menge weit unter dem normalen Mittel steht und der dabei ein hohes specifisches Gewicht hat, lässt im Allgemeinen bei Gesunden auf Enthaltung von Flüssigkeiten oder reichlichen Wasserverlust durch vermehrte Transpiration schliessen, bei Kranken auf intensive Erkrankung. Ein weit über die Norm vermehrter Urin von geringem specifischem Gewicht lässt vermuthen, dass eine übermässige Quantität wässerigen Getränkes genossen wurde. Derselbe ist bei Kranken, die an Hydrämie oder Wassersucht leiden, ein sehr günstiges Zeichen und deutet an, dass der Organismus eine Anstrengung macht, den Ueberschuss des im Blute oder in den Geweben angehäuften Wassers zu entfernen.

Hat ein übermässig reichlicher Urin ein sehr hohes specifisches Gewicht, oder auch nur das gewöhnliche, so muss man an Diabetes mellitus denken und den Urin auf Zucker untersuchen: oder, wenn er keinen Zucker enthält, an Diabetes insipidus.

Ist die Menge des Urines nicht vermehrt, oder selbst vermindert und doch sein specifisches Gewicht gering, so erwacht der Verdacht auf gehemmte Harnstoffausscheidung und man hat

bei einem solchen Kranken die Folgen einer Zurückhaltung von Harnstoff im Körper (Urämie) zu fürchten.

Bei den meisten chronischen Krankheiten (mit Ausnahme des Diabetes) ist der feste Rückstand des Urines vermindert; eine Zunahme desselben deutet einen regeren Stoffwechsel an und ist daher in der Regel ein günstiges Zeichen.

Während der Acme akuter Krankheiten ist dagegen in der Regel eine Zunahme des festen Urinrückstandes ein ungünstiges Zeichen, weil dadurch die in allen solchen Fällen eintretende Inanition befördert und gesteigert wird.

Die Menge des Harnfarbestoffs.

§. 109.

J. Vogel. Archiv für gemeinschaftl. Arbeiten Bd. I. S. 137.

Von der Farbe des Harns und den Farbestoffen, welche dieselbe bedingen, war bereits früher an verschiedenen Stellen die Rede (§. 8, §. 54, §. 80). Eine genaue, allen den Anforderungen, welche man in neuerer Zeit an quantitative chemische Analysen zu machen berechtigt ist, entsprechende Bestimmung der Menge des Urinfarbestoffes ist sehr schwierig, ja unmöglich. Ich habe desshalb eine andere Methode, diesen Stoff quantitativ zu bestimmen, vorgeschlagen und ausgeführt, welche sehr einfach und leicht ist, so dass sie jeder praktische Arzt anwenden kann, die zwar keine absolut genauen, sondern nur approximative Resultate giebt, aber dem Arzt in vieler Hinsicht interessante und werthvolle Aufschlüsse für Diagnose, Prognose und Therapie zu verschaffen vermag.

Diese Methode und ihre Anwendung ist bereits in §. 54 beschrieben, und die Farbentabelle auf Taf. IV setzt Jedermann in den Stand, sich derselben zu bedienen.

Man hat gegen diese Methode nach ihrem Bekanntwerden von verschiedenen Seiten her Bedenklichkeiten erhoben, die ich im folgenden kurz beantworten will.

Zuerst wurde hervorgehoben, dass die Farbe des Urines nicht von einem und demselben, sondern von verschiedenen Farbestoffen abhängen kann. Diess ist richtig und wurde bereits früher, namentlich §. 80, zugegeben. Aber die dort beschriebenen abnormen Färbungen des Urines, seien sie nun zufällig, bedingt durch die Pigmente von Rheum, Senna etc., oder wesentlich, abhängig von Gallenfarbestoff, Uroxanthin, Uroglaucin, Urrhodin und Uroerythin, sind verhältnissmässig selten und lassen sich, wenn sie vorhanden sind, sehr leicht erkennen. In allen solchen Fällen wäre es allerdings ein Fehler, wenn man sich der Farbentabelle zur quantitativen Bestimmung des Harnfarbestoffs bedienen wollte. Aber das sind eben Ausnahmefälle, für welche die Methode nicht passt; und es kann darin kein Vorwurf für die Methode liegen, da ja auch bei

anderen quantitativen chemischen Untersuchungen höchst selten eine Methode für alle Fälle ausreicht. Die überwiegend grosse Mehrzahl der Urine enthält, namentlich wenn man sie filtrirt hat, keinen oder nur sehr geringe Mengen von solchen abnormen Farbestoffen, ist vielmehr vorzugsweise durch den gewöhnlichen Harnfarbestoff (*Heller's* Urophaein) gefärbt.

Man hat ferner den Einwurf gemacht, dass die in der Farbentabelle angegebenen Farbentöne nicht alle ganz genau in einer Reihe lägen und dass man namentlich durch Verdünnung der braunen oder sehr hochgestellten Urine nicht genau dieselben Farbentöne erhielte, wie sie blasse Urine zeigen; dass also die Angabe, ein rother Urin enthalte 32 mal, ein braunrother 64 mal so viel Farbestoff als ein blassgelber, nicht genau sei. Ich bin vollkommen bereit, anzuerkennen, dass der Harnfarbestoff nicht unter allen Umständen derselbe Körper ist, sondern Modificationen darbieten kann, welche sowohl auf seine färbende Kraft als auf die von ihm hervorgebrachte Farbennuance Einfluss ausüben; aber dies hindert nicht, dass man sich der Harnfarbe zu approximativen Bestimmungen des Harnfarbestoffes bedienen kann, wenn man nur die Grenzen des dabei möglichen Fehlers nicht zu niedrig annimmt. Da man bis jetzt, trotz der dankenswerthen Bemühungen von *Scherer* und *Harley* den Harnfarbestoff nicht rein darzustellen vermochte, so ist die Festsetzung der Fehlergrenze in diesem Falle eine durchaus willkührliche. Ich glaube aber eher zu hoch als zu tief zu greifen, wenn ich annehme, dass der mögliche Fehler sich auf $^1/_4$, ja $^1/_3$ der gefundenen Zahlen belaufen kann. Differenzen, welche diese Grössen übersteigen, liessen demnach mit Sicherheit auf eine Verschiedenheit der Farbestoffmenge zweier miteinander verglichener Urine schliessen, während solche, die innerhalb dieser Grössen liegen, zu vernachlässigen wären.

Wenn z. B. die Menge des Farbestoffes, welche ein Gesunder in 24 Stunden durch den Urin entleert, 4 beträgt und man findet bei einem Kranken 16 bis 20, so ist eine beträchtliche Vermehrung des Farbestoffes in diesem Falle, wenigstens um das Doppelte oder Dreifache, unzweifelhaft. Ebenso ist unzweifelhaft eine Verminderung vorhanden, wenn die Bestimmung nur 1 ergiebt. Fände man dagegen 3,5 oder 4,5, so könnte man daraus auf eine Verminderung oder Vermehrung mit Sicherheit nicht schliessen.

Nach dieser Auseinandersetzung glaube ich auf der Behauptung beharren zu dürfen, dass diese Methode, vorsichtig angewandt, brauchbare Resultate zu geben vermag, und dass sie, wenn die der folgenden Erläuterung ihrer Bedeutung zu Grunde gelegte Hypothese sich bewährt, dem Arzt sehr wichtige Aufschlüsse über den Stoffwechsel, resp. das Zerfallen der Blutkörperchen zu geben vermag, Aufschlüsse, die um so werthvoller sind, als die Hülfsmittel des Arztes, um sich über die Grösse dieser Abtheilung des Stoffwechsels bei Kranken ein Urtheil zu bilden, so sehr beschränkt sind.

Die Bedeutung, welche eine Vermehrung oder Verminderung des Harnfarbestoffes für den Arzt hat, ergiebt sich aus folgenden, allerdings nicht durchaus bewiesenen, sondern zum Theil hypothetischen, aber doch in hohem Grade wahrscheinlichen Betrachtungen.

Viele Gründe sprechen dafür, dass beständig ein Theil der Blutkörperchen im lebenden Körper eine rückschreitende Metamorphose erleidet und aufgelöst wird, wobei der Farbestoff derselben (das Hämatin, Blutroth) in der Weise verändert wird,

dass er zuletzt in der Form von Harnfarbestoff und Gallenfarbestoff aus dem Körper austritt, so dass wir also in der Menge des entleerten Harnfarbestoffes und Gallenfarbestoffes zusammengenommen, eine Art Maassstab für die Intensität des Zerfalles der Blutkörperchen besitzen. Daraus kann aber der Arzt in vielen Fällen bei Krankheiten weitere werthvolle Schlüsse ziehen und Anhaltspuncte für Diagnose, Prognose und Therapie gewinnen.

Ich halte es für zu früh, jetzt schon bestimmen zu wollen, wieviel Blutroth oder wie vielen Blutkörperchen eine gewisse Menge Harnfarbestoff entspricht, wiewohl ich öfters die färbende Kraft einer bekannten Menge von möglichst reinem Harnfarbestoff, welche ich der Güte des Herrn Dr. *Harley* verdanke, mit der einer bekannten Quantität von Blutkörperchen verglichen habe. Dazu kennen wir bis jetzt die Veränderungen zu wenig, welche das Blutroth erleidet, ehe es zu Harnfarbestoff wird. Aus demselben Grunde habe ich es vorgezogen, als Maasseinheit für die Menge des Harnfarbestoffes eine imaginäre Grösse anzunehmen, indem ich die Menge Harnfarbestoff, welche 1000 ccm. blassgelben Urines enthalten, = 1 setzte, statt einen Versuch zu machen, die Menge des Harnfarbestoffes absolut durch die Wage oder durch Vergleichung mit der Farbe einer bekannten Quantität von Blutkörperchen zu ermitteln, weil eine solche Bestimmung im Augenblick noch zu grosse Schwierigkeiten hat.

Die Gründe, welche der obigen Hypothese, dass der Harnfarbestoff und Gallenfarbestoff modificirtes Blutroth seien, zu Grunde liegen, sind folgende:

Der Blutfarbestoff ist sehr schwer zerstörbar; wir sehen, dass Blut sowohl innerhalb des Organismus, in Extravasaten ergossenes, als solches, dass ausserhalb des Körpers den verschiedensten Einflüssen ausgesetzt wurde, mit grosser Hartnäckigkeit seine Farbe behält oder höchstens dieselbe mehr oder weniger verändert. Es ist desshalb nicht wahrscheinlich, dass der für die Zwecke des Organismus untauglich gewordene, verbrauchte Blutfarbestoff als ungefärbter Körper den Organismus verlässt, vielmehr kaum zu bezweifeln, dass derselbe noch bei seiner Excretion mehr oder weniger gefärbt ist. Die einzigen gefärbten Secrete des Organismus sind aber Harn und Stuhl; man kann daher nur entweder den Harnfarbestoff oder den Gallenfarbestoff (in der Modification, wie er in den Stuhlentleerungen vorkommt), oder beide zusammen als das verbrauchte Blutroth ansprechen. Aus diesen Gründen haben auch viele gründliche Forscher, wie *Scherer*, *Polli*, *Virchow*, *Harley*, keinen Anstand genommen, theils den Gallenfarbestoff, theils den Harnfarbestoff, theils beide zusammen als Educte des Hämatin zu betrachten. *Harley* hat überdies in neuerer Zeit gezeigt, dass der von ihm dargestellte möglichst reine Harnfarbestoff in vielen Puncten die grösste Aehnlichkeit mit Blutfarbestoff besitzt.

Die Quantität des Harnfarbestoffes, welche ein Erwachsener im Normalzustande entleert, beträgt in 24 Stunden 3 bis 6, im Mittel etwa 4,8 der oben angenommenen Einheit, in der Stunde also etwa 0,2.

Diese Erfahrung bildet die Basis für die Beurtheilung, ob in einem gegebenen Krankheitsfalle die Menge des Harnfarbestoffes normal, vermehrt oder vermindert ist.

In allen akuten fieberhaften Krankheiten ist die Menge des Harnfarbestoffs, trotz einer gleichzeitigen Verminderung des Urines, bedeutend vermehrt, sie beträgt meist 16, 20 und mehr. Einen noch höheren Grad erreicht diese Vermehrung des Harnfarbestoffes in Fiebern, die mit Blutdissolution einhergehen (typhösen, septischen Fiebern).

Dem entsprechend, sehen wir als allgemeine Folge aller dieser Krankheiten eine Verminderung der Blutkörperchen, einen mehr oder weniger anämischen (genauer oligocythämischen) Zustand eintreten.

Beispiele. Bei einer grösseren Reihe von Kranken mit Pneumonie schwankte der tägliche Gehalt an Harnfarbestoff während der Acme der Krankheit zwischen 16 und 24. Bei einem Rheumatismus acutus betrug er während der Höhe der Krankheit 30 bis 32; bei einem Manne mit Typhus einige Tage lang 80 bis 100; bei einem Manne, der Arsenikwasserstoff geathmet hatte, 600 bis 800! Allerdings unterschied sich in dem letzterwähnten Falle der Stoff, welcher den Urin färbte, einigermaassen von dem gewöhnlichen Harnfarbestoff und war fast unverändertes Hämatin, so dass seine quantitative Bestimmung nach der Intensität der Farbe nur eine sehr approximative sein konnte, aber die Differenz zwischen der in diesen Fällen gefundenen Menge und der Normalmenge ist so ungeheuer, dass dabei ein Beobachtungsfehler von $^1/_4$, selbst $^1/_3$ in der That kaum in Betracht kommt.

Im Gegentheil findet man bei manchen Kranken die Quantität des Harnfarbestoffes entschieden unter der Norm, und zwar in solchen Fällen, in denen ein verminderter Stoffwechsel der Blutkörperchen angenommen werden muss: so bei vielen Chlorotischen und Anämischen; in der Reconvalescenz nach schweren Krankheiten; bei hysterischen und nervösen Leiden etc. In solchen Fällen kann häufig die Beschaffenheit des Urines als Unterstützungsmittel der Diagnose und Anhaltspunct für die Therapie benutzt werden, indem dann gewöhnlich Tonica, namentlich Eisenpräparate indicirt sind.

Beispiele. Bei Chlorotischen beträgt die tägliche Menge des Harnfarbestoffes häufig unter 1; in der Reconvalescenz nach schweren Krankheiten oft längere Zeit nicht über 1 bis 2 etc.

II. Quantitative Veränderungen des Urines, deren Nachweis eine complicirtere chemische Untersuchung erfordert.

§. 110.

Die in den vorhergehenden §§. betrachteten quantitativen Veränderungen des Urines sind ausserordentlich leicht nachzuweisen,

und ihre Bestimmung erfordert so wenig Uebung und specielle Kenntnisse, so wenig Apparate und Hülfsmittel, dass es in der That nicht zu viel verlangt ist, wenn man jedem praktischen Arzte zumuthet, dass er in allen Krankheitsfällen, wo die Bestimmung dieser Puncte des Stoffwechsels von Wichtigkeit erscheint, die einschlägigen Untersuchungen vornimmt und die daraus zu gewinnenden Schlüsse zieht.

Die im folgenden zu besprechenden quantitativen Veränderungen in der Zusammensetzung des Urines waren dagegen bisher viel schwieriger zu bestimmen: sie forderten meist viel Zeit, mehr, als einem beschäftigten praktischen Arzt in der Regel zu Gebote steht; sie setzen zum Theil specielle chemische Kenntnisse und eine gewisse Uebung in Austellung quantitativer chemischer Analysen voraus, erforderten überdies mancherlei Apparate, Geräthschaften und Reagentien, ja manche derselben liessen sich nur in einem so vollständig eingerichteten chemischen Laboratorium, wie es einem Arzte nur selten zu Gebote steht, mit der nöthigen Sicherheit ausführen. Desshalb wurden sie bisher fast nur von Chemikern zur Lösung physiologischer Fragen ausgeführt und nur sehr selten machten Aerzte zu praktischen Zwecken von ihnen Gebrauch; überdies wurde die Mittheilung von derartigen Untersuchungen von den meisten Fachgenossen nicht als eine wesentliche Bereicherung und als ein nothwendiger Theil der betreffenden Krankheitsgeschichten, sondern als eine streng genommen überflüssige Zierde derselben, ja von Vielen geradezu als ein unnöthiger Luxus betrachtet. Unter solchen Umständen konnte keine Rede davon sein, die Aerzte zu dergleichen Untersuchungen aufzufordern. Nur Wenige verstanden sich freiwillig dazu, theils aus Eifer für die Wissenschaft, theils weil sie überzeugt waren, durch Anstellung derselben in einzelnen Fällen auch den Kranken, die sich ihrer Behandlung anvertrauten, einen wichtigen Dienst zu leisten.

Zum Glück haben sich diese Verhältnisse in den letzten Jahren wesentlich geändert. Hand in Hand mit der immer ausgebreiteteren Anwendung der Chemie auf Handel und Gewerbe ging die Auffindung von Methoden, welche die quantitativen chemischen Analysen wesentlich vereinfachten und abkürzten. Diese Methoden, namentlich die sogenannten Titrirmethoden, eignen sich auch vielfach für ärztliche Zwecke. Dies gilt namentlich für die quantitative Urinuntersuchung. Für manche Urinbestandtheile sind solche vereinfachte Methoden der quantitativen Analyse bereits vollständig ausgebildet, für andere, wo sie gegenwärtig noch fehlen, dürfen wir sie gewiss bald erwarten; kurz, die meisten, bis vor wenigen Jahren noch schwierigeren quantitativen

Urinuntersuchungen, sind gegenwärtig so vereinfacht, dass sie weder die Kenntnisse und Fertigkeiten, noch die Hülfsmittel, welche man einem Arzte zumuthen kann, übersteigen. Ja selbst der Mangel an Zeit kann für einen Arzt keine Entschuldigung mehr sein, wenn er solche Untersuchungen in Fällen unterlässt, in denen sie nothwendig sind, denn fast überall findet sich ein Chemiker oder ein Apotheker, der für ein Billiges diese jetzt so einfach gewordenen Untersuchungen für den Arzt anstellt, und nöthigenfalls lässt sich jeder anstellige Krankenwärter oder Bediente, wenn er nur sorgfältig und gewissenhaft ist, in kurzer Zeit dazu abrichten, wie ich aus eigener Erfahrung bezeugen kann.

Die Hauptsache für den Arzt, der solche Analysen anstellen will, bleibt aber immer die, dass er sich in jedem einzelnen Falle möglichst vollständig des Zweckes bewusst ist, den er mit der Untersuchung erreichen will und kann. Wer mit sich darüber nicht vollständig klar ist, der thut besser, wenn er solche Untersuchungen ganz unterlässt, weil sie in diesem Falle in der Regel überflüssig sind, ja häufig geradezu schaden. Ueber die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse die Aerzte so weit aufzuklären, als es im Augenblick möglich ist, war die Hauptaufgabe, welche mir beim Entwerfen der folgenden §§. vorschwebte.

Ich glaubte der speciellen Betrachtung der einzelnen Urinbestandtheile gewisse allgemeine Regeln vorausschicken zu müssen, welche mehr oder weniger für alle solche quantitativen Untersuchungen gelten. Sie bilden den Inhalt des nächsten §.

Allgemeine Regeln für quantitative Urinuntersuchungen.

§. 111.

1. Früher hat man sich meist begnügt, eine ganz willkührliche Menge eines Urines der quantitativen Analyse zu unterwerfen und war zufrieden, wenn man erfuhr, dass der untersuchte Urin in 1000 Theilen so und so viel Harnstoff, Harnsäure, Kochsalz etc. etc. enthielt. Aus einer solchen Untersuchung erfährt man nichts weiter als das Mengenverhältniss, in welchem die einzelnen Urinbestandtheile zu einander stehen: daher hat sie selten ein grosses Interesse für den Arzt. Wenn sich aber eine solche quantitative Untersuchung nur auf einen einzigen Urinbestandtheil erstreckt, so dass man aus ihr nur erfährt, wie viel 1000 Theile eines Urines Harnstoff oder Harnsäure etc. enthalten, dann wird sie vollends fast ganz werthlos. Eine quantitative Harnanalyse giebt nur dann einen Maassstab für den Stoffwechsel ab, wenn

man neben dem Mengenverhältniss der einzelnen Urinbestandtheile auch die **Zeit** kennt, in der dieselben entleert wurden, so dass man also nicht blos erfährt, wieviel Harnstoff, Harusäure etc. 1000 Theile Urin enthalten, sonderu auch, wieviel von diesen Stoffen innerhalb einer gewissen Zeit, in 24 Stunden, 1 Stunde etc. entleert wurde. Daher ist das erste Erforderniss für jede quantitative Urinanalyse die Bestimmung der Zeit, innerhalb welcher der untersuchte Urin abgesondert wurde. Die Ausführung dieser Bestimmung ist bei gewissenhaften Kranken sehr leicht. Man lässt entweder den Urin von **einem** Tage (24 Stunden) sammeln, wobei es auf eine Viertelstunde mehr oder weniger selten ankommt, oder man lässt die Kranken die Zeit der Urinabsonderung während eines kürzeren Termines sorgfältig beobachten. Hat z. B. der Kranke um 8 Uhr Urin gelassen, der nicht aufbewahrt wurde, und er entleert um 10 Uhr eine neue Portion, die gemessen und einer quantitativen Analyse unterworfen wurde, so weiss man, dass alle durch die Untersuchung aufgefundenen Mengen der einzelnen Urinbestandtheile sich auf eine Zeit von 2 Stunden beziehen und kann daraus leicht berechnen, wieviel Harnstoff, Harnsäure, Kochsalz etc. innerhalb **einer** Stunde oder eines anderen beliebigen Zeitabschnittes entleert wird. Die Bestimmung der Harnmenge und der Zeit, innerhalb welcher dieselbe entleert wurde, bildet also die Basis für jede quantitative Harnanalyse und man kann dem Arzt nicht genug anempfehlen, auf jene Fundamentalbestimmungen die grösste Sorgfalt und Aufmerksamkeit zu verwenden, weil, wenn jene unrichtig siud, alle Mühe und Kosten, welche für die Analyse selbst aufgewandt wurden, verloren sind. Die Bestimmung der Harnmenge, welche in einer bestimmten Zeit entleert wurde, ist aber in manchen Fällen, namentlich bei Kranken, schwierig und unsicher: bisweilen lässt sich die Zeit nicht genau ermitteln, häufiger noch geht eine unbestimmbare Menge Uriu verloren, mit dem Stuhl oder bei schwer Kranken durch freiwilligen Abgang; oft wird etwas durch Schuld der Umgebungen und des Wärterpersonales verschüttet oder hinter dem Rücken des Arztes weggegossen. Alle diese Fehlerquellen muss der Arzt kennen und überwachen, und in Fällen, in denen er nicht sicher ist, dass er sie vermeiden kann, lieber ganz auf eine quantitative Urinanalyse verzichten, als dass er sich der Gefahr aussetzt, von falschen Prämissen ausgehend, zu unrichtigen Resultaten zu gelangen.

2. Von grosser Wichtigkeit ist es ferner, dass der Arzt die Fehlergrenzen der verschiedenen Methoden kenne, deren er sich bei der Analyse bedient, und dieselben jedesmal bei seinen weiteren Schlüssen berücksichtige. Ich werde diese Fehlergren-

zen, so weit es gegenwärtig möglich ist, jedesmal bei den einzelnen Stoffen angeben, halte es aber nicht für überflüssig, hier einige allgemeine Bemerkungen über diesen Gegenstand vorauszuschicken.

Die Fehlergrenze einer analytischen Methode, d. h. die Grösse, um welche das durch dieselbe gefundene Resultat von der Wahrheit abweichen kann, hängt von zwei Momenten ab: 1) von der Schärfe der Methode selbst; 2) von der grösseren oder geringeren Geschicklichkeit und Sorgfalt des Analytikers, der Vollkommenheit seiner Apparate, Reinheit seiner Reagentien etc. Das erste Moment ist unvermeidlich, lässt sich aber ziemlich genau bestimmen: von seiner Grösse hängt die grössere oder geringere Brauchbarkeit einer analytischen Methode ab. Das zweite Moment ist veränderlich; es ist gross bei einer schlechten, verschwindend klein bei einer guten Analyse. Man kann nun nicht von jedem Arzt, der quantitative Harnanalysen anstellt, verlangen, dass er ein ausgezeichneter Analytiker sei; aber die Forderung kann, ja muss man an ihn stellen, dass er selbst ungefähr wisse, welchen Grad von Zuverlässigkeit seine Analysen besitzen. Jeder kann dies leicht dadurch ermitteln, dass er eine quantitative Bestimmung desselben Urinbestandtheiles mit demselben Material und nach derselben Methode mehrmals wiederholt. Der grössere oder geringere Grad von Uebereinstimmung, welchen die verschiedenen Analysen darbieten, giebt gleichzeitig Aufschluss über die Schärfe der angewandten Methode und über die Genauigkeit das Analytikers; er zeigt, in wieweit die gefundenen Zahlenwerthe zuverlässig sind und in wieweit etwaige daraus gezogene Schlüsse Zutrauen verdienen? Hat man auf diesem Wege einmal durch wiederholte Versuche die Grösse des Fehlers festgestellt, den man bei einer Analyse begehen kann, so darf man sich in Fällen, in denen es auf keine grosse Genauigkeit ankommt, auch einer einfachen, nicht weiter controllirten Analyse bedienen. Für alle quantitativen Analysen jedoch, bei denen es auf Ermittelung möglichst genauer Zahlenwerthe ankommt und in denen das vorhandene Material eine Wiederholung der Analyse erlaubt, gilt die Regel, zur Controlle der ersten Analyse immer noch eine zweite, und wenn die Resultate sehr differiren, noch eine dritte zu machen und aus den gefundenen Zahlen das Mittel zu ziehen.

Nicht selten kommen Fälle vor, in denen für die Zwecke des praktischen Arztes eine genaue Mengenbestimmung eines Urinbestandtheiles gar nicht nöthig ist, in denen es vielmehr vollkommen genügt, zu wissen, dass ein Urin weniger oder mehr als eine bestimmte Menge einer gewissen Substanz enthält. Ein Paar Beispiele werden dies erläutern. Ein gesunder Mann ent-



leert in 24 Stunden etwa 10 bis 13 Grms. Kochsalz durch den Urin. Bei den meisten akuten Krankheiten wird während der Acme diese Kochsalzausscheidung durch die Nieren auf ein Minimum reducirt. Wenn ich nun durch einen approximativen Versuch, wozu die Anleitung später gegeben wird, erfahre, dass bei einem Kranken in 24 Stunden weniger als 1 Grm. Kochsalz durch den Urin ausgeleert wird, so ist dies vollkommen ausreichend, um daraus zu entnehmen, dass eine sehr bedeutende Verminderung der Kochsalzausscheidung stattgefunden hat: in vielen Fällen ist dies aber für ärztliche Zwecke durchaus genügend, und es liegt nichts daran, zu wissen, ob die Menge des ausgeleerten Kochsalzes 0,1 oder 0,5 oder 0,8 Grms. beträgt. Ein gesunder Mann entleert in 1 Stunde etwa 0,070 bis 0,100 Grms. Schwefelsäure durch den Urin. Wenn ich nun durch einen einfachen Versuch finde, dass Jemand in 1 Stunde mehr als 0,400 Grms. Schwefelsäure durch den Harn entleert, so reicht dies vollkommen hin, um daraus den Schluss zu ziehen, dass die Schwefelsäureausscheidung eine sehr wesentliche Steigerung erfahren hat, und wenigstens das Vierfache der gewöhnlichen Menge beträgt.

Solche approximative Bestimmungen, die sich je nach Bedürfniss vielfach modificiren lassen, haben für den Arzt den grossen Vortheil, dass sie sich in sehr kurzer Zeit, in 2 bis 3 Minuten ausführen lassen, während eine genaue Mengenbestimmung vielleicht 30 oder 40 Minuten erfordern würde. Nur darf man natürlich aus ihnen keine weiteren Schlüsse ziehen wollen, als diejenigen, wozu das gefundene Resultat berechtigt.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass man je nach dem Zwecke bei quantitativen Harnanalysen auf sehr verschiedene Weise verfahren kann und muss. Ein Arzt, der sich seines Zweckes klar bewusst ist, kann in einzelnen Fällen durch einen approximativen quantitativen Versuch, der nur 2 Minuten in Anspruch nimmt, Aufschlüsse erhalten, welche für ihn werthvoller sind, als die Ergebnisse einer höchst sorgfältigen, von einem vollendeten Chemiker ausgeführten Untersuchung, die vielleicht mehrere Tage gekostet hat, aber für den Arzt darum werthlos ist weil gerade der Punct, auf den es ankommt, dabei nicht berücksichtigt wurde. Daraus ergiebt sich, wie wichtig es ist, bei jeder solchen Analyse sich des Zweckes klar bewusst zu sein, der dadurch erreicht werden soll.

3. Die Frage, welche Bedeutung die Vermehrung oder Verminderung dieses oder jenes Urinbestandtheiles für den Arzt hat, kann zwar erst bei der Betrachtung der einzelnen Stoffe ihre Beantwortung finden, aber es scheint mir doch räthlich, hier eine

Bemerkung vorauszuschicken, welche sich auf mehrere Stoffe gleichmässig bezieht.

Die verschiedenen Urinbestandtheile lassen sich nach ihrer Abstammung in zwei grosse Klassen bringen.

Die der einen Klasse werden unzweifelhaft im Körper erzeugt, sie sind Producte der Thätigkeit des Organismus. So der Harnstoff, die Harnsäure, die nur in sehr seltenen Ausnahmfällen von Aussen als Ingesta in den Körper gelangen. Bei diesen zeigt eine verminderte Ausleerung durch den Urin immer an, dass sie entweder in geringerer Menge als dem Normalzustande entspricht, producirt wurden, oder dass sie im Organismus aufgehäuft und zurückgehalten, vielleicht auch in einzelnen seltenen Fällen auf abnormen Wegen ausgeleert werden, oder innerhalb des Organismus eine theilweise Zersetzung und Verwandlung erlitten haben. Umgekehrt kann man aus einer vermehrten Ausscheidung durch den Urin schliessen, dass sie entweder in grösserer Menge producirt, oder dass sie irgendwo im Organismus aufgehäuft waren und dass der angesammelte Vorrath mit einemmale zur Ausleerung kommt.

Die Stoffe der zweiten Klasse, wozu die Mehrzahl der Harnbestandtheile gehören, können zwar auch zum Theil im Organismus producirt oder durch chemische Veränderungen aus anderen Stoffen gebildet werden, zum Theil aber gehen sie nur durch den Körper hindurch, und der Umstand, ob grössere oder geringere Mengen derselben durch den Urin ausgeleert werden, kann allerdings zum Theil von einer wechselnden Thätigkeit des Organismus abhängen, zum Theil aber auch davon, ob grössere oder geringere Quantitäten dieser Stoffe mit den Nahrungsmitteln, Getränken, Arzneien u. s. w. genossen wurden. So kann z. B. die Oxalsäure des Urines, wie §. 97 angegeben wurde, im Organismus aus anderen Stoffen gebildet worden sein, aber eben so gut kann sie möglicherweise von dem Genusse oxalsäurehaltiger Nahrungsmittel abhängen. Die Schwefelsäure des Urines kann herrühren von einer Oxydation des Schwefels in den Proteinsubstanzen der Körperbestandtheile, aber ebensogut von einem Gypsgehalt des Trinkwassers etc. Und ob der Urin mehr oder weniger Kochsalz enthält, kann zwar unzweifelhaft von einer Steigerung oder einem Darniederliegen der Nierenthätigkeit abhängen, aber ebensogut auch davon, ob die Köchin die genossenen Speisen mehr oder weniger stark gesalzen hat.

Wenn daher eine Vermehrung oder Verminderung der zu dieser Klasse gehörigen Harnbestandtheile gefunden wird, so muss man mit Schlüssen daraus sehr vorsichtig sein und darf die Ursache davon nur dann in einer veränderten Thätigkeit des Orga-

nismus oder gar in pathologischen Verhältnissen desselben suchen, wenn man überzeugt sein kann, dass die Mehr- oder Minderausscheidung nicht allein in einer Mehr- oder Mindereinnahme begründet ist. Eine solche Ueberzeugung kann man aber nur dadurch gewinnen, dass man quantitativ bestimmt oder wenigstens approximativ abschätzt, wieviel von dem betreffenden Stoff der Körper in einer bestimmten Zeit durch die verschiedenen Ingesta aufgenommen hat. Solche Untersuchungen sind aber sehr mühsam, sind daher bis jetzt nur in sehr geringer Zahl gemacht worden. Desshalb ist dieses ganze Gebiet noch sehr in Dunkel gehüllt, und die bis jetzt von verschiedenen Beobachtern gemachten Angaben über die Vermehrung oder Verminderung einzelner hierhergehöriger Urinbestandtheile in Krankheiten sind mit grosser Vorsicht aufzunehmen.

Wir wenden uns nun zur speciellen Betrachtung der Bedeutung, welche die Vermehrung oder Verminderung einzelner Harnbestandtheile hat.

Harnstoff.

§. 112.

Th. L. W. Bischoff, Der Harnstoff als Maass des Stoffwechsels. Giessen. 1853.

Das Verfahren bei der quantitativen Harnstoffbestimmung und die in gewissen Fällen nöthig werdenden Modificationen desselben wurden bereits im §. 60 ausführlich beschrieben, und es bleibt hier nur übrig, die Genauigkeit und die Fehlergrössen dieser Methode, so wie die Bedeutung der durch sie erhaltenen Resultate zu besprechen.

I. Die Bestimmungen nach der *Liebig*'schen Methode sind hinreichend scharf, so dass vergleichende Analysen mit demselben Urin angestellt, bei sorgsamer Ausführung sehr genau, bis auf 1 Prozent und weniger stimmen. Dagegen machen sich bei dieser Bestimmungsweise des Harnstoffs zwei Fehlerquellen geltend, welche bisweilen sehr beträchtliche Irrthümer oder Ungenauigkeiten veranlassen können, und die sich nur durch ziemlich mühsame und zeitraubende Modificationen des ursprünglichen Verfahrens ganz beseitigen lassen. Es sind folgende:

1. Der Fehler, welcher durch einen Kochsalzgehalt des Urines entsteht. Er wurde, nebst den Mitteln, ihn zu beseitigen, bereits S. 157 ff. besprochen. Hier nur noch einige praktische Bemerkungen über diesen Punkt. In allen Fällen, in welchen es

darauf ankommt, den Harnstoffgehalt eines Urines möglichst genau zu ermitteln, in denen Fehler von ein Paar Prozenten nicht zulässig sind, muss man vor der Harnstoffbestimmung das Chlor aus dem Urin auf die S. 158 beschriebene Weise mit salpetersaurem Silber ausfällen.

Bei Bestimmungen, in denen es nicht auf so grosse Genauigkeit ankommt, kann man dieses mühsame Verfahren unterlassen. Es bleiben dann zwei Wege übrig:

Entweder man nimmt auf das vorhandene Kochsalz gar keine Rücksicht. Dann bekommt man, die Fälle ausgenommen, wenn der Urin gar kein Kochsalz oder nur Spuren davon enthält, immer eine zu hohe Zahl für den Harnstoff. Der Fehler kann 10, ja 20 Prozent betragen. Er wird namentlich dann gross, wenn man kochsalzreiche Urine Gesunder oder an chronischen Krankheiten Leidender mit den in der Regel an Kochsalz sehr armen Urinen von Personen vergleicht, die an akuten fieberhaften Krankheiten leiden.

Oder, man bringt nach S. 158 eine Correction für den Kochsalzgehalt an der Zahl des gefundenen Harnstoffes an. Eine solche Correction ist aber immer nur eine approximative und man kann dabei einen Fehler begehen, der bis zu 5 Prozent steigen und sowohl positiv als negativ sein kann.

2. Eine zweite Fehlerquelle liegt darin, dass durch das *Liebig*'sche Verfahren auch andere Stoffe als Harnstoff gefällt werden können, in welchem Falle das gefundene Gewicht des Harnstoffs zu hoch wird. Dies gilt vom Allantoin, das jedoch nur selten im Urin vorkommt (vgl. S. 161); es gilt aber auch von anderen stickstoffhaltigen Harnbestandtheilen, die häufiger vorkommen, namentlich im Urin von Kranken. *Kletzinsky* *) fand in einer Reihe sehr sorgfältiger Versuche, dass sich in den meisten Urinen durch Bleizuckerlösung ein stickstoffhaltiger Bestandtheil ausfällen lässt, welcher kein Harnstoff ist, aber bei der *Liebig*'schen Bestimmungsmethode zugleich mit dem Harnstoff präcipitirt und als solcher in Rechnung gebracht wird. Die Menge dieses Stoffes betrug in den Versuchen von K. 4%, 3%, 3%, 2%, 2%, im Urine Gesunder, im Harne Kranker dagegen viel mehr (bis gegen 12%). Es kann daher, namentlich bei Urinen Kranker, aus diesem Grunde die Zahl für den Harnstoff zu hoch ausfallen und zwar kann dieser Fehler wahrscheinlich in manchen Fällen bis zu 20 pCt. betragen. Dieser Fehler wird häufig in gewissem Grade dadurch compensirt, dass die

---

*) Vgl. *Kletzinsky* komparative Versuche über den Werth verschiedener Methoden der Harnstoffbestimmung *Heller's* Archiv 1858. S. 252.



Urine bei akuten Krankheiten sehr kochsalzarm sind und daher der in ihnen gefundene Harnstoffgehalt, verglichen mit dem im Harne Gesunder, ohne Correction für das Kochsalz zu gering ausfällt, aber solche Compensationen reichen nur bei sehr oberflächlichen Untersuchungen aus und sind da, wo es auf Genauigkeit ankommt, nicht zulässig. Es ist desshalb sehr zu wünschen, dass durch weitere Untersuchungen die Grenzen des aus dieser Quelle entspringenden Fehlers genauer ermittelt werden.

Will man diesen Fehler vermeiden, so muss man in der Weise verfahren, dass man den zu untersuchenden Urin erst mit soviel Bleizuckerlösung, welche mit ein Paar Tropfen Essigsäure angesäuert ist, versetzt, als nöthig ist, um alles Fällbare zu präcipitiren, dann den etwaigen Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff ausfällt, und nun erst den Harnstoff nach der *Liebig*'schen Methode bestimmt.

II. Welche Schlüsse kann man aus einer Vermehrung oder Verminderung der Harnstoffausscheidung ziehen?

Die Basis für jeden derartigen Schluss bildet natürlich die Harnstoffmenge, welche unter normalen Verhältnissen von Gesunden ausgeschieden wird. Zahlreiche, von Verschiedenen angestellte Untersuchungen, haben nun ergeben, dass ein gesunder erwachsener Mann, welcher gut lebt, durchschnittlich an Harnstoff durch den Urin entleert

in 24 Stunden . . . . 30 bis 40 Grms.
in 1 Stunde . . . . 1,25 „ 1,66 „

Diese durchschnittlichen Normalzahlen sind natürlich sowohl bei verschiedenen Personen, als auch bei derselben Person zu verschiedenen Zeiten einigermassen verschieden, je nach der Körperconstitution, Nahrungsweise, grösseren oder geringeren Energie des Stoffwechsels. Sie schliessen ferner die in einzelnen Fällen bei ganz Gesunden vorkommenden Minima und Maxima nicht mit ein.

Bei Frauen ist die Menge etwas geringer, ebenso bei Kindern.

Es liegen zwar bereits eine Anzahl Bestimmungen vor, welche die obigen Zahlen auf Einheiten des Körpergewichts und der Körpergrösse zurückgeführt haben, doch sind dieselben nicht zahlreich genug, als dass die dabei gefundenen Zahlen jetzt schon maassgebend sein könnten, wesshalb ich sie hier nicht mittheile.

Die Bedeutung des Harnstoffes für den Physiologen und Arzt beruht hauptsächlich darauf, dass die producirte Harnstoffmenge ein annäherndes Maass für den Stoffwechsel der Proteinsubstanzen im Körper bildet, so dass damit zwar nicht die Grösse des gesammten Stoffwechsels, aber doch die eines sehr wichtigen Theiles desselben gemessen werden kann.

Alles was den Proteinstoffwechsel steigert, vermehrt in der Regel den Harnstoff und umgekehrt, daher ist im Allgemeinen die Harnstoffproduction etwas grösser während des Wachens als während des Schlafes; sie steigt bei reichlicher, vorwaltend animalischer Kost und fällt bei knapper, vorwaltend vegetabilischer; sie nimmt zu und ab mit der Thätigkeit des Körpers und Geistes. Daher kann durch die verschiedensten Einflüsse, deren Aufzählung hier zu weit führen würde, die Menge des Harnstoffes bei ganz Gesunden sowohl vermehrt als vermindert werden.

Die Menge des in einer gewissen Zeit mit dem Urin entleerten Harnstoffs hängt aber nicht allein von der Grösse der Harnstoffproduction ab, sondern auch davon, ob der im Körper gebildete Harnstoff vollständig ausgeschieden oder zum Theil im Blute und den Parenchymflüssigkeiten zurückgehalten wird — daher steigt die Harnstoffmenge momentan bei Vermehrung der Urinabsonderung und fällt bei Verminderung derselben.

Bei Kranken hängt die Harnstoffmenge von ganz ähnlichen Umständen ab.

Eine länger andauernde Vermehrung derselben lässt bei diesen immer auf einen vermehrten Umsatz stickstoffhaltiger Elemente schliessen. Eine momentane Vermehrung kann aber auch von vermehrter Urinsecretion abhängen und deutet nicht nothwendig eine erhöhte Harnstoffproduction an.

Eine Verminderung der Harnstoffmenge kann abhängen:

a. von einer Abnahme des Proteinstoffwechsels

b. von einer Zurückhaltung des gebildeten Harnstoffes im Körper (bei Urämie und hydropischen Zuständen).

Bei allen akuten fieberhaften Krankheiten (Pneumonie, Typhus etc.) ist der Gang der Harnstoffausscheidung gewöhnlich folgender:

Im Anfange, bis die Acme des Fiebers vorüber ist, erscheint die Harnstoffmenge, trotz gleichzeitiger knapper Diät und trotz einer gleichzeitigen Verminderung der Urinmenge, in der Regel vermehrt, bisweilen sehr bedeutend, bis auf 50, 60 ja 80 Grms. in 24 Stunden.

Später, wenn mit dem Nachlass des Fiebers die Erhöhung des Stoffwechsels aufgehört hat, während die fortdauernde Störung des Appetits eine verminderte Nahrungsaufnahme bedingt, sinkt die Harnstoffmenge unter die Norm.

In der Reconvalescenz erhebt sie sich allmälig wieder bis zur Norm.

Natürlich wird dieser regelmässige Gang durch individuelle Verhältnisse vielfach modificirt.

Bei den meisten chronischen Krankheiten, die mit Vermin-

derung des Stoffwechsels oder der Ernährung einhergehen, sinkt die Harnstoffmenge unter die Norm — durch intercurrirende Exacerbationen, febris hectica etc. wird sie wieder gesteigert.

Am tiefsten sinkt sie, wenn verminderter Stoffwechsel mit verminderter Energie der Nierenthätigkeit zusammentrifft. Desshalb ist sie gegen das tödtliche Ende vieler Krankheiten häufig sehr gering (5 bis 6 Grms. täglich).

Bei hydropischen Zuständen nimmt sie häufig bedeutend ab, indem ein Theil des producirten Harnstoffs in den hydropischen Flüssigkeiten gelöst, mit diesen im Körper zurückgehalten wird. Wenn dagegen bei solchen Kranken durch Diuretica oder durch spontan gesteigerte Thätigkeit der Nieren eine reichliche Harnabsonderung erfolgt, dann wird bisweilen eine Zeit lang die Harnstoffausscheidung bedeutend gesteigert und es wird in diesem Falle viel mehr Harnstoff ausgeleert, als der augenblicklichen Production entspricht: der Ueberschuss der Ausleerung über die Production rührt von dem im Körper gesammelten Vorrathe.

Wird längere Zeit hindurch viel weniger Harnstoff durch den Urin entleert, als der muthmaasslichen Production entspricht, so liegt die Befürchtung nahe, dass sich durch Harnstoffanhäufung und Zersetzung desselben innerhalb des Organismus Urämie ausbilden kann.

Urin, welcher eine grosse Menge kohlensaures Ammoniak entleert, das aus einer Umsetzung von Harnstoff hervorgeht, enthält natürlich verhältnissmässig weniger Harnstoff und in stark ammoniakalischen Urinen ist daher der Harnstoffgehalt kein sicherer Maasstab der Harnstoffproduction mehr. Das Verfahren, welches man in solchen Fällen zur Bestimmung des Harnstoffes einschlagen muss, s. auf S. 159.

Folgende Beispiele sollen zur Erläuterung und zum Beweise der eben angegebenen Verhältnisse dienen:

A. Bei Gesunden.

Eine grosse Reihe von Bestimmungen des Harnstoffs nach *Liebig*, ohne Correction für das Kochsalz, ergab folgende Zahlen für gesunde kräftige Männer, die gut lebten:

1. bei H.	stündliches Mittel des Harnstoffs	. . . .	2,13 Grms.
2. bei M.	„ „ „ „	. . . .	1,47 „
3. bei J.	„ „ „ „	1. Reihe, Sommer 1852	1,67 „
4. bei demselb.	„ „ „ „	2. Reihe, October 1853	1,86 „

Die unter 2 — 4 mitgetheilten Zahlen sind das Mittel aus einer grossen Zahl (weit über Hundert) Einzelbeobachtungen, geben daher jedenfalls die mittlere Harnstoffproduction der betreffenden Individuen zur Versuchszeit ziemlich genau an, nur sind sie, weil das Kochsalz aus dem Urin nicht ausgefällt wurde, alle etwas zu hoch (wahrscheinlich um etwa 10%).

Bei der grossen Zahl der vorliegenden Einzelheobachtungen können dieselben auch dienen, um über die Harnstoffproduction zu verschiedenen Tageszeiten Anfschluss zn erhalten. Die stündliche Harnstoffmenge betrug:

	Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.
hei M.	1,7.	1,58.	1,2.
hei J. 1852	1,68.	1,71.	1,61.
bei demselben 1853	2,12.	1,82.	1,74.

Es ergieht sich hieraus, dass die Harnstoffproduction zn verschiedenen Tageszeiten keine grosse Differenz zeigt, nur Nachts war sie in allen Versuchsreihen eine etwas geringere. Die Beobachtungen hei denselben Individnen zu verschiedener Zeit (bei J. im Sommer 1852 und im October 1853) zeigen ebenfalls eine ziemlich grosse Uebereinstimmung.

Um einen Begriff von der Grösse der Schwankungen zu geben, welche die stündliche Harnstoffausscheidung hei Gesunden darhieten kann, will ich noch die Maxima und Minima der stündlichen Harnstoffausscheidung in jeder der obigen Versuchsreihen mittheilen:

	Maximum.	Minimum.
1.	3,12.	1,54.
2.	2,45.	0,88.
3.	3,41.	1,05.
4.	2,82.	0,89.

B. Bei Kranken:

Bei Typhus. Während der Acme schwankte die tägliche Menge des Harnstoffs zwischen 40 und 55 Grms.; mit dem Nachlass des Fiehers fiel sie allmälig his auf 20 Grm. und stieg in dor Reconvalescenz allmälig wieder bis zur Norm.

Bei Pnenmonie. Während der Acme vermehrt, 50, 60, ja 70 Grm., mit Nachlass des Fiebers fallond, his auf 25, 20; in der Reconvalescenz wieder steigend. Bei einem Typhus mit tödtlichem Ansgang hetrug die Harnstoffmenge während der Acme 35, 40, 50 Grm.; sie fiel, als die Krankheit sich dem tödtlichen Ansgang näherte, constant, auf 25, 20, 10 und betrug in den letzten 24 Stnnden vor dem Tode nur 5 Grms.

Bei einem Herzkranken mit Hydrops war die Harnstoffmenge längere Zeit unter der Norm 20, 25, 28 Grms. täglich. So wie durch Diuretica die Urinahsonderung znnahm, stieg auch die Harnstoffmenge bis auf 50, ja 60 Grm. täglich, fiel aher wieder mit dem Aufhören der Diuresc. Diesor Gang wiederholte sich mehrmals.

Bei einem Kranken mit rigiden Arterien und Lungenemphysem, der einer hinzutretenden akuten Bronchitis mit Lungenödem erlag, war die Harnstoffmenge im Allgemeinen gering, unter 30 Grms. Sie fiel unter gleichzeitigem Eintritt urämischer Symptome anf 12, ja 10 Grm.; durch Diuretica hoh sie sich vorühergehend wieder his auf 25. Darauf neuer Collapsus, mit gleichzeitiger Verminderung der Urinmenge und des Harnstoffs (his auf 11 Grm.); Tod.

Harnsäure.

§. 113.

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Urin muss nach den im §. 67 geschilderten Methoden vorgenommen werden.

In allen Fällen, in welchen der Urin ein Sediment von Harnsäure oder harnsauren Salzen enthält — und gerade in diesen hat die quantitative Bestimmung der Harnsäure für den Arzt das meiste Interesse — muss man natürlich entweder die ganze Menge des Urines zur Harnsäurebestimmung verwenden (falls es nicht etwa gelingen sollte, das Sediment durch Erwärmen vollständig wieder zu lösen), oder man muss den Urin filtriren, sowohl die gefällte Harnsäure, welche auf dem Filter zurückbleibt als auch die gelöste Harnsäure in einem aliquoten Theil des Filtrates bestimmen und dann aus beiden die Gesammtmenge der im Urin enthaltenen Harnsäure berechnen. Da aber eine solche genaue quantitative Bestimmung der Harnsäure ziemlich umständlich und mühsam ist, so wird sie von Aerzten für praktische Zwecke nur selten angewandt und dieselben begnügten sich in der Regel aus der Gegenwart eines Sedimentes von Harnsäure oder harnsauren Salzen im Urin auf eine die Norm übersteigende Menge von Harnsäure in demselben zu schliessen. Ein solcher Schluss ist aber nicht immer zulässig; namentlich berechtigt die Gegenwart eines Sedimentes von Harnsäure im Urin nicht immer zu dem Schlusse, dass in einer gegebenen Zeit mehr Harnsäure als der Norm entspricht durch den Urin ausgeleert wurde (vgl. §. 84).

Hat man die Harnsäuremenge eines Urines quantitativ bestimmt, so ist natürlich das erste, was man weiter zu wissen wünscht, ob die gefundene Menge der Norm entspricht, sie übersteigt oder unter ihr zurückbleibt? Dazu muss man wissen, wieviel die mittlere tägliche oder stündliche Harnsäureausscheidung bei Gesunden beträgt? — ein Punct, der leider noch nicht hinreichend festgestellt ist, da die meisten bisher ausgeführten quantitativen Harnsäurebestimmungen nur darauf Rüchsicht nehmen, wieviel Harnsäure in 1000 Theilen Urin enthalten ist, nicht aber, wieviel davon in einer bestimmten Zeit entleert wird. *Lehmann* entleerte in 24 Stunden durchschnittlich 1,18 Grm. Harnsäure, vermuthet aber selbst, dass diese Harnsäuremenge schon eine abnorme sei. Nach *Becquerel* beträgt das durchschnittliche Mittel nur 0,49 bis 0,56 Grm. *Neubauer* fand bei einer grösseren Untersuchungsreihe, die er an 2 Gesunden durchführte, als Mittel beim Einen ebenfalls 0,49, beim Anderen nur 0,28. Ueberdies ergab sich aus seinen Untersuchungen, dass die von denselben gesunden Individuen an verschiedenen Tagen entleerten Harnsäuremengen sehr bedeutend differiren.

Neubauer fand bei A. während gewöhnlicher Lebensweise als Mittel einer 5tägigen Beobachtung 0,28. Maxim. 0,61. Minim. 0,02. Bei demselben, während täglich ein halbstündiges Bad von 28° in den Wiesbadner Thermen gebraucht wurde: Mittel von 5 Tagen 0,44. Max. 0,53. Minim. 0,36. Beim täglichem Bad

und nebenbei täglichem Gebrauch von 500 ccm. Kochbrunnen: Mittel von 7 Tagen 0,27. Max. 0,50. Min. 0,13.

Bei B. während gewöhnlicher Lebensweise: Mittel von 8 Tagen 0,49. Max. 0,67. Minim. 0,33. — Während täglichem Bad: Mittel aus 5 Tagen 0,60. Maxim. 0,81. Minim. 0,46. — Bei Bad und 500 ccm. Kochbrunnen: Mittel aus 8 Tagen 0,51. Maxim. 0,67. Min. 0,31.

Wir dürfen hieraus wohl den Schluss ziehen:

1. Dass die Menge der täglich durch den Urin ausgeschiedenen Harnsäure bei Gesunden eine sehr wechselnde ist und verhältnissmässig grössere Schwankungen darbietet, als die Quantität der meisten anderen Urinbestandtheile, und zwar sowohl wenn man verschiedene Individuen mit einander vergleicht, als bei demselben Individuum zu verschiedenen Zeiten.

2. Dass die mittlere Menge Harnsäure, welche ein gesunder Mann in 24 Stunden entleert, durchschnittlich etwa 0,5 Grm. beträgt, aber bis auf wenige Milligramme herabsinken, und bis 1 Grm. steigen kann, ohne dass man diese Vermehrung oder Verminderung gerade für abnorm erklären darf.

Die Ursachen und die Bedeutung einer Vermehrung oder Verminderung der Harnsäure sind noch ziemlich räthselhaft und hypothetisch. Die Harnsäure ist wie der Harnstoff ein Product des Organismus und zwar des Stoffwechsels stickstoffhaltiger Bestandtheile desselben. In so ferne hat sie dieselbe Bedeutung wie der Harnstoff und eine Vermehrung derselben deutet einen vermehrten, eine Verminderung einen verminderten Umsatz der stickstoffhaltigen Körperelemente an. Aber die Harnsäure steht auf der Stufenleiter der regressiven chemischen Metamorphose eine Stufe höher als der Harnstoff: letzerer kann durch oxydirende Mittel aus der Harnsäure dargestellt werden. Man betrachtet daher vielfach die Harnsäure als einen unvollkommen oxydirten Harnstoff und glaubt, dass überall eine Vermehrung der Harnsäure auf Kosten des Harnstoffs vorkomme, wo durch unvollkommene Sauerstoffeinwirkung die Oxydation der zerfallenden stickstoffhaltigen Körperelemente vor ihrer Entfernung aus dem Organismus nicht ganz vollständig erfolge, also namentlich in allen Krankheiten, die mit Respirationsstörungen einhergehen. Diese Ansicht verträgt sich jedoch nicht mit der Thatsache, dass auch vollkommen Gesunde immer eine gewisse Menge Harnsäure entleeren. Ueberdies finden wir in den Krankheiten, in welchen eine Vermehrung der Harnsäure am constantesten beobachtet wird, in der Acme fieberhafter Affectionen, immer neben der Harnsäure auch die Harnstoffausscheidung vermehrt. Die Harnsäure ist also sicher etwas mehr als ein unfertiger Harnstoff; doch dürfen wir erst von künftigen Untersuchungen weitere Aufschlüsse über die wahren Gründe ihrer Bildung und über ihre eigentliche Bedeutung erwarten.

Von der Bedeutung, welche die innerhalb des Organismus als Sediment sich ausscheidende Harnsäure für den Arzt hat, war bereits früher §. 84 die Rede.

Freie Säure.

§. 114.

Eine quantitative Bestimmung der freien Säure des Harnes lässt sich nach der §. 62 angegebenen Methode sehr leicht und in kurzer Zeit ausführen. Nur muss man dazu möglichst bald nach der Entleerung des Urines schreiten, da bei längerem Stehen desselben, durch Auftreten der sauren oder ammoniakalischen Harngährung sich die Menge der Säure leicht verändert.

Zahlreiche Untersuchungen der Art, welche ich theils selbst angestellt habe, theils unter meiner Aufsicht habe anstellen lassen, ergaben, dass ein gesunder Mann im Durchschnitt täglich etwa 2 — 4 Grm. und in der Stunde etwa 0,10 bis 0,20 Grm. Säure (in Oxalsäure ausgedrückt) mit dem Urin entleert. Die stündliche Menge variirt nicht unbedeutend nach den Tageszeiten und war in 4 an verschiedenen Personen angestellten Untersuchungsreihen ganz gleichmässig am grössten während der Nacht, am geringsten des Vormittags und eine mittlere während der Nachmittagsstunden.

Bei dem Individuum, an welchem die meisten Untersuchungen angestellt wurden, betrug die mittlere stündliche Menge: in der Nacht 0,19 — Vormittag 0,13 — Nachmittag 0,15.

Die Säuremenge des Urines nimmt unzweifelhaft ab nach dem Genuss von kaustischen, kohlensauren oder pflanzensauren Alkalien, ja sie kann nach beträchtlicheren Gaben derselben vollkommen verschwinden und die saure Reaction des Urines, ebenso wie bei Bildung von kohlensaurem Ammoniak durch Harnstoffzersetzung in eine alkalische übergehen, wie dies jedem Arzt hinreichend bekannt ist.

Umgekehrt nimmt sie zu durch den innerlichen Gebrauch von Mineralsäuren.

Beispiel. Bei einem jungen Manne, der wegen heftiger Hämoptoe längere Zeit hindurch grössere Mengen von Mineralsäuren (SO_3, ClH.) nahm, betrug die durchschnittliche tägliche Säuremenge des Harnes (im Mittel aus 6 Tagen) 4,4 Grm. und stieg an einem Tage bis auf 7,5 Grm.

Doch hängt die grössere oder geringere Menge der mit dem Urin entleerten Säure wahrscheinlich nicht blos von der grösseren oder geringeren Zufuhr, sondern ohne Zweifel auch von inneren Veränderungen des Stoffwechsels ab, wie sie bereits S. 239

angedeutet, bis jetzt aber noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen wurden.

Zahlreiche Bestimmungen der Säuremenge bei Kranken haben ergeben, dass dieselbe in den meisten Krankheiten, akuten sowohl als chronischen, abnimmt und fast nie vermehrt erscheint, die Fälle ausgenommen, in denen grössere Mengen von Mineralsäuren genommen werden. Zu specielleren Schlüssen reichen die mir bis jetzt vorliegenden Untersuchungsreihen nicht hin.

Beispiele. Bei Männern.

Bei einem Kranken mit Pneumonie nahm die Säuremenge stetig zu, von 0 bis 1,50. Das Mittel von 8 Tagen betrug 0,5.

Bei einem anderen Kranken mit Pneumonie, der starb, schwankte die tägliche Menge zwischen 0,9 und 3,0. Mittel aus 4 Tagen 1,9.

Bei einem Kranken mit gastrischem Fieber schwankte die Menge zwischen 0,6 und 1,6. Mittel aus 4 Tagen 1,1.

Bei einem Rheumatismus acutus betrug die Menge während mehrerer Tage 0,7 und 1.

Bei einem Fall von chronischem Bronchialkatarrh schwankte sie während 11 Tagen zwischen 0 und 0,8. — Mittel 0,5.

Bei Weibern.

Bei einem Mädchen mit skrophulösen Drüsenanschwellungen 1,6 bis 2,4. Mittel aus 4 Tagen 2,0.

Bei einer 30jährigen Frau mit Spinalirritation 0 bis 0,8. Mittel aus 5 Tagen 0,4.

Bei einer 70jährigen Frau mit Ascites in Folge von Leberleiden von 0 bis 3,1. Mittel aus 18 Tagen 1,41 etc.

Ammoniak.

§. 115.

C. Neubauer. Journ. f. prakt. Chemie. LXIV. S. 177 und 278.

Die Methoden, nach denen das im Urin enthaltene Ammoniak quantitativ bestimmt werden kann, wurden bereits im §. 70 beschrieben.

Es scheint nach den Untersuchungen von *Boussaingault* und *Neubauer*, dass der menschliche Urin immer geringe Quantitäten Ammoniak enthält. Die Menge desselben beträgt nach mehreren von *Neubauer* an verschiedenen Personen angestellten Untersuchungsreihen für einen erwachsenen gesunden Mann innerhalb 24 Stunden im Mittel etwa 0,7 Grms., kann aber fallen bis auf 0,3 und steigen bis über 1 Grm.

Da bis jetzt nur wenige Untersuchungen, namentlich sehr wenige von Urinen Kranker in dieser Hinsicht vorliegen, so lässt sich die Frage: welche Bedeutung hat eine Vermehrung oder Verminderung des Ammoniak im Urin für den Arzt? gegenwärtig nur

sehr ungenügend und hypothetisch beantworten. Folgende Betrachtungen mögen als Anhaltspunct und zugleich als Anregung für weitere Untersuchungen dienen:

Das Ammoniak im Urin hat offenbar zwei ganz verschiedene Quellen.

1. Stammt dasselbe aus den Nahrungsmitteln, den Getränken, der eingeathmeten Luft, die mehr oder weniger Ammoniak enthalten. Doch ist im Allgemeinen der Ammoniakgehalt dieser Ingesta nur gering und daher auch die Ammoniakmenge, welche durch den Urin aus dem Organismus entfernt wird, in der Regel unbedeutend, wenig mehr als ½ Grm. in 24 Stunden. Unter Umständen kann dem Organismus eine ungewöhnlich grosse Menge Ammoniak von Aussen zugeführt werden, so bei Gesunden durch den Aufenthalt in einer mit Tabaksrauch erfüllten Atmosphäre, durch den Genuss gewisser Speisen, die reich an Ammoniak sind, wie Rettige etc.; bei Kranken durch die Einnahme von Ammoniakpräparaten, kohlensaures Ammoniak, Salmiak etc. *Neubauer* hat gezeigt, dass eingenommener Salmiak grösstentheils durch den Urin wieder weggeht. In allen Fällen, in denen der tägliche Ammoniakgehalt des Urines 1 Grm. übersteigt, wird daher der Arzt zuerst zu untersuchen haben, ob der Ueberschuss nicht von einer oder mehreren dieser Ursachen abhängt.

2. Ohne Zweifel kann aber auch Ammoniak durch pathologische Prozesse im Innern des Körpers erzeugt werden. Wir wissen mit Bestimmtheit, dass der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak zerfallen kann und die neuere Auffassungsweise der Urämie sucht eben den Grund dieser gefährlichen Krankheit darin, dass im Organismus zurückgehaltener Harnstoff diese Umwandlung in kohlensaures Ammoniak erleidet. Die Leichtigkeit, mit welcher sich aus allen stickstoffhaltigen thierischen Theilen, namentlich aus dem Blute, den sogenannten Extractivstoffen etc. ausserhalb des Körpers, schon bei einem geringen Grade von Fäulniss Ammoniak entwickelt, lässt vermuthen, dass bei den pathologischen Vorgängen, die wir als faulige, septische, Dissolutions-Zustände auffassen, eine solche Ammoniakentwicklung bereits innerhalb des lebenden Körpers stattfinde. Dadurch erlangt der Nachweis einer vermehrten Ammoniakausscheidung aus dem Organismus für die Diagnose solcher Zustände eine hohe Wichtigkeit. Zwar wird Ammoniak nicht blos durch den Urin, sondern auch auf anderen Wegen, durch den Darm, die Lungen, ausgeleert, aber seine quantitative Bestimmung im Urin ist mit unseren gegenwärtigen Hülfsmitteln die einfachste und sicherste.

In allen derartigen Fällen ist aber grosse Vorsicht bei der Untersuchung nöthig, da hierbei gewöhnlich der Harnstoff des

Urines eine grosse Neigung zur Zersetzung zeigt (welche im normalen Urin, wie *Neubauer* nachgewiesen hat, nicht besteht) und es daher sehr schwierig wird, zu bestimmen, wieviel von dem im Urin vorhandenen Ammoniak bereits bei der Absonderung desselben vorhanden war, und wieviel erst durch nachherige Harnstoffzersetzung, in der Harnblase oder ausserhalb des Körpers, gebildet wurde. Um diese Quellen der Täuschung möglichst zu vermeiden, möchte ich rathen, in allen solchen Fällen

1. Den Urin sobald als möglich nach seiner Absonderung in den Nieren zur Untersuchung zu verwenden, etwa in der Weise, dass man einen Catheter einlegt, dadurch den in der Blase vorhandenen Urin entfernt und erst den später aus dem Catheter auströpfelnden zur Untersuchung verwendet.

2. diesen Urin, um dessen weitere Zersetzung möglichst zu verhüten, auf die S. 192 angegebene Weise durch Zusatz von Bleiessig und Bleizuckerlösung von Farbestoffen, Extraktivstoffen, Schleim u. dgl. befreit.

Chlor und Kochsalz.

§. 116.

Die Methoden, den Chlor- und Kochsalzgehalt eines Urines quantitativ zu bestimmen, s. §. 58 und die analytischen Belege, S. 220 und 221.

Die von *Liebig* angegebene Methode, den Kochsalzgehalt eines Urines mit salpetersaurem Quecksilberoxyd quantitativ zu bestimmen (§. 58 I.), ist ausserordentlich bequem, und lässt sich in wenigen Minuten ausführen. In den Fällen, in welchen der mit Baryt versetzte Urin nach dem Filtriren eine vollkommene klare Flüssigkeit bildet, liefert sie in der Regel auch ein sehr genaues Resultat und ist zu den schärfsten Bestimmungen brauchbar. Nicht selten aber lässt sich der Zeitpunct, wo beim Zusatz der Quecksilberlösung die bleibende Trübung des Urines eintritt, nicht scharf bestimmen, und man kann in Fällen, wo der untersuchte Urin sehr arm an Kochsalz ist, einen sehr bedeutenden Fehler (von 30, ja 50%) begehen. Da es jedoch dem praktischen Arzt in der Regel nur auf eine sehr approximative Bestimmung des Kochsalzes im Urin ankommt, so dass er bisweilen selbst einen Fehler von 100% dabei vernachlässigen kann, so darf er sich fast immer selbst in solchen Fällen der bequemen *Liebig*'schen Methode bedienen. Nur dann, wenn die Kochsalzbestimmung möglichst genau werden soll, verdient das etwas umständlichere Verfahren der Bestimmung mittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silber (vgl. S. 148)

den Vorzug — ein Verfahren, welches bei vorsichtiger Anwendung ganz genaue Bestimmungen gewährt.

Die Methode, den Chlorgehalt des Urines in der Asche zu bestimmen, giebt ganz unrichtige Resultate, da beim Einäschern des Urines sich in der Regel eine beträchtliche Menge Chlor verflüchtigt. Daher sind alle älteren nach jener Methode angestellten Chlorbestimmungen des Urines gänzlich unbrauchbar. Ob man das gefundene Resultat als Chlor oder als Kochsalz berechnet, ist ganz gleichgültig, wiewohl sicher in vielen Fällen nicht alles im Urin enthaltene Chlor an Natrium gebunden ist. Dagegen ist zu warnen, dass man Zahlenangaben, die Chlor bedeuten, nicht mit solchen, die Chlornatrium bedeuten, verwechselt, was gelegentlich vorgekommen ist und zu Confusionen Veranlassung gegeben hat, da manche Schriftsteller die von ihnen gefundenen Zahlenwerthe als Chlor, andere als Chlornatrium angeben.

Den Ausgangspunct für die Beurtheilung, ob die Chlorausscheidung durch den Urin vermehrt oder vermindert ist, bildet die Kenntniss der mittleren täglichen Chlorausscheidung bei Gesunden. *Hegar* *) hat eine Reihe sehr sorgfältiger Untersuchungen über die tägliche und stündliche Chlorausscheidung durch den Urin bei 7 gesunden jungen Männern angestellt. Die durchschnittliche tägliche Menge des Chlor im Urin war bei den Einzelnen verschieden, und betrug zwischen 7,4 und 13,9 Grms. Darnach wurden von einem erwachsenen Mann im Mittel täglich etwa 10 Grm. Chlor (= 16,5 Grm. ClNa), und stündlich etwa 0,44 Grm. Cl (= 0,73 ClNa) durch den Urin entleert. Doch sind diese Zahlen wahrscheinlich etwas zu hoch, da die zur Untersuchung verwandten Personen, meist Studirende, eine kräftige, stark gesalzene Kost genossen und viel tranken. Für die Mehrzahl der gesunden Erwachsenen dürfte eine etwas niedrigere Zahl richtiger sein, etwa 6 — 8 Grm. Cl (= 10 — 13 Grm. ClNa) täglich und 0,25 — 0,33 Grm. Cl (= 0,41 — 0,54 Grms. ClNa) stündlich. Bei Frauen und Kindern ist die Chlorausscheidung noch geringer.

Bischoff fand als mittlere tägliche Chlorausscheidung bei einem gut lebenden erwachsenen Mann 8,7 Grm., bei einer Frau von 43 Jahren 5,5 — bei einem Mädchen von 18 J. 4,5 — bei einem Knaben von 16 J. 5,3 — bei einem Knaben von 3 J. 0,8. *Becquerel* fand in dem geglühten Rückstand des täglichen Urines von Gesunden nur 0,66 Cl., eine Angabe, die wie alle durch gleiche Methode gewonnenen, natürlich gänzlich unbrauchbar ist.

Aber nicht blos bei verschiedenen Individuen, auch bei derselben Person kommen im Stande der Gesundheit sehr beträcht-

*) *Alfr. Hegar* über Ausscheidung der Chlorverbindungen durch den Harn. Giessen 1852.



liche Schwankungen in der täglichen. und stündlichen Chlorausscheidung vor. Diese folgen zum Theil einem bestimmten Gesetz. So fällt hier zu Lande bei allen untersuchten gesunden Personen das Maximum der Chlorausscheidung in den Nachmittag, das Minimum in die Nacht.

Hegar fand bei 8 Individuen als Mittel der stündlichen Chlorausscheidung: Nachmittags 0,57 — Nachts 0,28 — Vormittags 0,48 Grm. Derselbe beobachtete bei derselben Person Schwankungen in der stündlichen Ausscheidung, welche von 0,20 bis 1,32 variirten, so dass demnach das stündliche Maximum das Minimum um mehr als das Sechsfache übertraf.

Fragen wir nun nach den Ursachen, welche bei Gesunden eine Vermehrung oder Verminderung der Chlorausscheidung bewirken, so ergiebt sich unzweifelhaft Folgendes:

1. Den grössten Einfluss hat unstreitig die grössere oder geringere Einfuhr von Chlor in den Organismus, namentlich von Kochsalz, das wir mit Speisen geniessen. Personen, die stark gesalzene Speisen essen, haben eine grosse mittlere Chlorausscheidung und eine vorübergehend gesteigerte Einfuhr von Chlorverbindungen hat ebenfalls in der Regel eine vorübergehende Steigerung der Chlorausfuhr zur Folge. Dass bei allen hier untersuchten Personen die grösste stündliche Chlorausscheidung durchschnittlich in die Nachmittag- und Abendstunden fällt, rührt ohne Zweifel grösstentheils daher, dass alle diese Personen am Mittag mit ihrer Hauptmahlzeit die grösste Menge Kochsalz genossen, wovon ein Theil bald nach seinem Uebergang in's Blut wieder ausgeschieden wurde. Aber auch directe Erfahrungen beweisen, dass nach vermehrter Einfuhr von Chlor in den Organismus die Chlorausscheidung durch den Urin zunimmt und umgekehrt.

Falck entleerte täglich an Chlor durch den Urin 1. bei stark gesalzener Speise am 1. Tage 6,0 Cl., am 2. 7,8, am 3. 10,3. 2. Bei nicht gesalzener Kost am 1. Tage 2,5, am 2. 1,6, am 3. 0,9 Grm.

Mehrere Personen nahmen hier des Versuchs wegen Kochsalz in nicht abführender Dose. Bei Allen wurde die stündliche Chlorausscheidung durch den Urin vermehrt: sie stieg von 0,40 Grm. auf 1,0, ja auf 1,80 Grms. Bei Einigen wurde das in's Blut übergegangene Chlor in grosser Menge und rasch wieder ausgeschieden, bei Anderen in kleineren Quantitäten und langsamer.

2. Die Chlorausscheidung durch den Urin hängt aber nicht allein von der Chloreinfuhr ab, sie kann auch durch andere Umstände, ja durch Verhältnisse, welche im Organismus selbst liegen, vermehrt oder vermindert werden. Bei allen von *Hegar* untersuchten Personen war die stündliche Chlorausscheidung in den Vormittagsstunden (0,48) viel grösser als während der Nacht (0,28), wiewohl eine dieser Personen am Abend eine stark gesalzene Kost und dann bis zum nächsten Mittag gar nichts als ein Glas

Wasser zu geniessen pflegte, und auch die Uebrigen am Abend kochsalzreiche Speisen, am Morgen dagegen nur wenig Chlor haltende Nahrung (Kaffee mit Weck) genossen; so dass also bei Allen der Organismus während der Nacht jedenfalls reicher an Chlor war, als während des Vormittags. Daraus ergiebt sich aber, dass bei Allen andere Ursachen wirksam sein mussten, welche die Chlor absondernde Thätigkeit der Nieren während der Nacht verminderten, während des Vormittags erhöhten. Ohne Zweifel sind diese Ursachen einerseits die körperliche und geistige Ruhe während des Schlafes, andererseits die grössere Energie des Stoffwechsels am Morgen, Einflüsse, die auch, wie früher gezeigt wurde, auf die Harnmenge und die Harnstoffmenge eine analogen Einwirkung ausüben. Bei einer von *Hegar* untersuchten Person, welche einen grossen Theil der Nacht hindurch angestrengt geistig zu arbeiten pflegte, kam, hiermit übereinstimmend, der Ausnahmefall vor, dass die mittlere stündliche Menge des Chlor im Nachturin (0,47) die im Morgenurin (0,44) überstieg. Auch sonst habe ich häufig beobachtet, dass durch erhöhte körperliche und geistige Thätigkeit die Chlorausscheidung momentan bedeutend gesteigert wurde. In Uebereinstimmung hiermit beobachtet man, dass reichliches Wassertrinken, welches die Thätigkeit der Nieren anregt, und nicht blos die Urinmenge, sondern auch die Harnstoffausscheidung vermehrt, in der Regel auch eine vorübergehende Vermehrung der Chlorausscheidung bedingt, auf welche meist eine Verminderung, ein Nachlassen der Thätigkeit, folgt.

Beispiele. H. trank Abends 4 Schoppen Wasser. Die stündliche Chlorausscheidung, welche bei dieser Person während der Nacht nur 0,13 beträgt, stieg in den nächsten Stunden auf 0,60, fiel dann auf 0,12, später auf 0,10, steigerte sich jedoch am Morgen, ohne dass weiter etwas genossen wurde, durch erhöhten Stoffwechsel (Reiten) auf 0,51.

H. V. trank Nachmittags 4 Schoppen Wasser. Die stündliche Chlorausscheidung stieg darauf in den Abendstunden auf 1,89 und betrug während der Nacht 0,57 (statt 0,38). Am Morgen wurden wieder 2 Schoppen Wasser getrunken, trotzdem blieb sie während des ganzen Tages unter der Norm (0,42) ja fiel während der Nacht auf 0,014 (!), am Morgen hob sie sich wieder etwas (auf 0,22), fiel aber dann abermals (auf 0,18), ungeachtet ein Butterbrod mit viel Salz genossen worden war.

Aus diesen Angaben folgt unzweifelhaft, dass die Grösse der Chlorausscheiduug nicht allein von der Chloreinfuhr abhängt, dass sie vielmehr auch unter dem Einflusse anderer Ursachen steht, und zwar vorzugsweise solcher, welche überhaupt auf die Nierenthätigkeit, namentlich auf die Urinmenge und die Harnstoffmenge vermehrend oder vermindernd einwirken. Aber den Einfluss dieser Momente auf die Chlorausscheidung überhaupt und namentlich in einem gegebenen Falle genauer quantitativ zu bestimmen,

ist sehr schwierig. Man müsste zu diesem Zwecke entweder dem zum Versuche dienenden Individuum eine ganz chlorfreie Nahrung reichen, was aber sicherlich die Reinheit und Anwendbarkeit der erhaltenen Resultate trüben würde, oder man müsste sich der grossen Mühe unterziehen, den Chlorgehalt aller während der Versuchszeit genossenen Nahrungsmittel genau quantitativ zu bestimmen, wie dies *Barral* bei seinen musterhaften Untersuchungen *) in einigen Fällen gethan hat.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der Chlorausscheidung in Krankheiten. Ich habe darüber eine sehr grosse Anzahl von Untersuchungsreihen theils selbst angestellt, theils anstellen lassen. Das Ergebniss ist in der Haupsache Folgendes:

1. bei allen akuten fieberhaften Krankheiten nimmt die Chlorausscheidung durch den Urin rasch ab, sinkt häufig auf ein Minimum herab bis beinahe zum gänzlichen Verschwinden, so dass sie bisweilen kaum den hundertsten Theil der normalen Menge beträgt. Mit eintretender Besserung hebt sie sich und übersteigt in der Reconvalescenz bisweilen die Norm. Ihre Curve geht meist parallel mit der der Harnmenge, in der Regel im entgegengesetzten Sinne, wie die des spezifischen Gewichts und des Harnfarbestoffs, der des Harnstoffs meist anfangs entgegengesetzt, dagegen in der Reconvalescenz häufig parallel.

Beispiele. Bei einem Mann mit heftiger Pleuropneumonie nahm das Chlor rasch ab, betrug 3 Tage nach dem Anfang der Krankheit 0,6 Grm. täglich, am Tag darauf 0,3, am folgenden fast 0, von da an stieg es continuirlich mit der Abnahme der Krankheit und Zunahme der Esslust und zwar ziemlich regelmässig, bis es die Norm erreichte (0,4 — 1,8 — 2,6 — 5,5 — 9,0). Von da an wurde die Curve schwankend und überstieg bisweilen die Norm (10,7 — 13,5 — 9,7 — 11,9 — 15,9 — 10,8).

Bei einem Typhuskranken sank es rasch auf ein Minimum herab, blieb mehrere Tage fast 0. Dann hob es sich mit zunehmender Besserung allmälig in Schwankungen, bis es die Norm erreichte.

Bei einer Frau mit akutem Gelenkrheumatismus und Pericarditis fiel es während der Acme bis auf 1,0 und hob sich allmälig während der Reconvalescenz auf 6,3.

Bei einem jungen Manne mit heftigem fieberhaftem Bronchialkatarrh fiel es rasch auf 0,8 und stieg dann innerhalb 5 Tagen auf 10,6.

Bei einem älteren Mann, ebenfalls mit fieberhaftem Bronchialkatarrh, fiel es bis auf 1,1, erreichte aber dann in der Reconvalescenz bei reichlicher Nahrung die enorme Höhe von 20,5.

Bei einem Manne mit exsudativer Pleuritis verlor es sich bis auf eine Spur und stieg dann wieder mit Schwankungen, ohne jedoch eine hohe Zahl zu erreichen (3,0 — 3,2 — 4,8 — 1,6 — 4,0 — 4,5 — 4,9 — 4,6).

---

*) *J. A. Barral* statique chimique des animaux, appliquée specialement à la question du sel. Paris 1850.

Die Ursache dieser so sehr verminderten Chlorausscheidung in allen akuten Krankheiten liegt gewiss zum grössten Theil in dem Darniederliegen des Appetits und der mageren salzarmen Diät solcher Kranken: dazu kommen bisweilen anderweitige chlorhaltige Ausscheidungen aus dem Blute (wässerige Diarrhöen, seröse Exsudate). Durch alle diese Umstände wird offenbar der Chlorgehalt des Blutes vermindert; und da, wie wir bei Gesunden sehen, vorzugsweise das überschüssige Chlor des Blutes durch die Nieren entfernt wird, so ist es sehr begreiflich, dass der Chlorgehalt des Urines abnimmt. Wahrscheinlich ist aber ausserdem wie die wasserabscheidende, so auch die chlorabscheidende Thätigkeit der Nieren in diesen Krankheiten in der Regel vermindert; doch fehlen für diese Annahme bis jetzt noch bestimmte Beweise.

Eine Ausnahme von diesem Gesetze, das sonst für alle akute fieberhafte Krankheiten gilt, machen die Wechselfieber. In diesen erscheint während der Paroxysmen, bisweilen kurz nach denselben, seltner kurz vor ihnen, die Kochsalzausscheidung durch den Urin meist vermehrt, in manchen Fällen in sehr hohem Grade.

Beipiele. W. K. litt an Intermittens tert. Kurz vor dem Anfall betrug die stündliche Menge des mit dem Urin ausgeleerten ClNa 0,07 Grm., während des Anfalles stieg sie auf 0,62 Gr., fiel dann auf 0,39 nnd in der folgenden Apyrexie auf 0,17 Grm. Während des folgenden Anfalles hob sie sich wieder bis auf 0,93, um in der Apyrexie wieder bis auf 0,04 zu fallen.

A. S., Intermittens tert. Die stündliche Kochsalzmenge, vor dem Anfall 0,05, stieg während desselben bis auf 2,5 (!), fiel nachher wieder bis auf 0,12 und hob sich allmälig, indem die Anfälle ausblieben, bis zur Norm.

A. C., Intermittens tert. Die stündliche ClNaausscheidnng kurz vor dem Anfall 0,42, stieg während desselben bis auf 1,30, sank dann bis auf 0,15. Sie hob sich wieder gegen Ende der Apyrexie, erreichte ihr diesmaliges Maximum von 0,63 kurz vor Beginn des Fiebers und fiel dann wieder bis auf 0,08.

Dasselbe gilt natürlich anch für Frauen. Auguste S. litt an Intermittens tert. Die stündliche ClNaausscheidung betrng knrz vor dem Anfall 0,15, erreichte während desselben die enorme Höhe von 4,12 und fiel nach dem Paroxysmus wieder bis auf 0,06.

Die mittlere tägliche Chlorausscheidung bei Wechselfieberkranken bleibt zwar meist etwas unter der Norm, zeigt aber lange nicht die bedeutende Abnahme, welche man bei anderen akuten Krankheiten beobachtet, was wohl darin seinen Grund hat, dass Wechselfieberkranke in der Apyrexie häufig guten Appetit haben und gewöhnliche gesalzene Kost geniessen. Die gesteigerte Ausscheidung während der Anfälle dürfte vielleicht durch einen gesteigerten Blutdruck in den Malpighischen Körperchen der Nieren während des Froststadiums bedingt sein. Auf die vermehrte Ausscheidung folgt dann naturgemäss aus dem salzärmer gewordenen Blut eine Verminderung der Kochsalzentleerung.

2. In chronischen Krankheiten bietet die Chlorausscheidung grosse Verschiedenheiten dar. Sie ist in der Regel vermindert, entsprechend dem geringen Stoffwechsel und der geringeren Nahrungsaufnahme solcher Kranken, in einzelnen Fällen dagegen vermehrt. Einige hierher gehörige Krankheitsgruppen bieten in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse dar und verdienen eine genauere Betrachtung.

Bei Diabetes insipidus erscheint bald vorübergehend, bald längere Zeit hindurch neben einer Vermehrung der Urinmenge und der festen Harnbestandtheile überhaupt häufig auch das Chlor vermehrt. In einem solchen Falle fand ich eine Zeit lang die Chlorausscheidung durch den Urin so gesteigert, dass sie an einem Tage die enorme Höhe von 29 Grms. erreichte.

Bei Wassersüchtigen wird zu der Zeit, wo ihre Urinabsonderung unterdrückt ist, ein Theil des genossenen Kochsalzes im Körper zurückgehalten: es transudirt mit der hydropischen Flüssigkeit in die Gewebe. Mit der eintretenden Diurese nimmt nebst der Urinmenge auch die Chlorabscheidung zu und erreicht dann bisweilen eine enorme Höhe. So entleerte ein solcher Kranker an 3 auf einander folgenden Tagen 33 (= 55 Grm. ClNa!), 28 und 21 Grm. Chlor, bei einem Anderen stieg die Chlorausscheidung innerhalb 24 Stunden durch den Einfluss eines Digitalis-Decocts von 1 Grm. auf 27 Grms., ohne dass die Chloreinnahme im geringsten zugenommen hatte. Derselbe Vorgang, der in der ersteren Reihe von Fällen, beim Diabetes, dem Körper durch Entziehung nothwendiger Bestandtheile zum Schaden gereicht, wird in der letzteren, bei Wassersüchtigen, durch Entfernung überschüssiger Stoffe zum Heilmittel. Denn während eine gewisse Menge Chlornatrium dem Organismus durchaus nöthig zu sein scheint, theils für manche Absonderungen, zu Zwecken des intermediären Stoffwechsels, Absonderung des Magensaftes, der Galle, zur Bildung mancher Gewebe (vorzüglich der Knorpel?) — so scheint ein Ueberschuss von Kochsalz im Körper schädlich werden zu können, namentlich durch Störung der Blutbildung und Verdrängung des Eiweiss*).

Für den Arzt kann eine quantitative Bestimmung der Chlorausscheidung durch den Urin auf dem gegenwärtigen Standpunct unserer Kenntnisse etwa folgende Anhaltspuncte bieten:

---

*) Ich habe dieses letztere Verhältniss bereits früher ausführlicher erörtert in dem unter *R. Virchow's* Redaction erscheinenden Handbuch der spec. Pathologie und Therapie Bd. 1. S. 404 ff. und muss hier auf jene Darstellung verweisen.



Bei allen akuten Krankheiten zeigt eine stetige Abnahme des Chlor eine Zunahme und eine stetige Zunahme desselben eine Abnahme der Krankheit an. Fällt das Chlor auf ein Minimum (unter 0,5 Grm. täglich), so erlaubt dieses den Schluss auf eine bedeutende Intensität der Krankheit, ein gänzliches Darniederliegen des Appetits, unter Umständen auf vorausgegangene reichliche wässerige Diarrhöen oder massige seröse Exsudate. Nimmt das Chlor im Urin wieder zu, so kann man aus dessen Menge einen ziemlich sicheren Schluss auf den Grad des Appetites und der Verdauungskraft des Kranken ziehen. In allen diesen Fällen genügt meist eine sehr approximative Bestimmung der Chlormenge und es kommt dabei auf einen Fehler von 50—60 pCt. nicht an, namentlich in den Fällen, wo die Chlorausscheidung sehr gering ist.

In chronischen Krankheiten wird die Chlormenge dem Arzte dadurch wichtig, dass sie in den meisten Fällen einen ziemlich sicheren Maassstab für die Verdauungskräfte des Kranken abgiebt. Eine reichliche Chlormenge (6—10 Grm. täglich) lässt auf eine gute Verdauung schliessen, eine geringe (unter 5 Grm.) auf eine geschwächte, vorausgesetzt, dass nicht etwa grössere Mengen Chlor auf anderen Wegen, z. B. durch reichliche wässerige Stühle oder andere massige Exsudationen ausgeschieden wurden, oder dass die Diät des Kranken nicht absichtlich so gewählt wurde, dass sie sehr wenig Chlor einführt. Eine sehr vermehrte Chlorausfuhr (über 15—20 Grm.) deutet, vorausgesetzt, dass nicht etwa eine vermehrte Chloreinfuhr durch Nahrung oder Arzneien vorausging, auf Diabetes insipidus. Nur bei Hydrämischen und Wassersüchtigen ist sie ein günstiges Zeichen. Die Beachtung der übrigen Urinbestandtheile dient häufig, diese Schlüsse aus der Chlormenge allein zu verstärken oder zu modificiren.

Schwefelsäure.

§. 117.

Die Methoden, um den Schwefelsäuregehalt des Harnes quantitativ zu bestimmen, sind im §. 63 beschrieben. Beide, die Methode durch Wägung wie die Titrirmethode, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird, geben sehr genaue Resultate. Will man möglichst rasch ein Resultat erhalten, so wende man die Titrirmethode an, ohne zu kochen, da dies für den Arzt in der Regel umständlich ist. Dann wird aber das Resultat weniger genau und der Fehler kann bis 10 pCt. betragen. Noch rascher führen approximative Bestimmungen zum Ziele, die allerdings die Menge der im

Harn enthaltenen Schwefelsäure nicht genau angeben, sondern nur lehren, ob die Menge derselben eine gewisse Grösse übersteigt, oder darunter bleibt, die aber für die meisten ärztlichen Zwecke ausreichen. Ein Beispiel wird das Prinzip und die Ausführung anschaulich machen.

Wir setzen den Fall, der Arzt wünsche zu wissen, ob die Schwefelsäureabscheidung durch den Urin bei einem Kranken bedeutend vermehrt oder vermindert sei. Die mittlere Normalzahl der täglichen Schwefelsäuremenge im Urin von Gesunden beträgt etwa 2 Grm. Der Kranke, dessen Urin man untersuchen will, habe in 24 Stunden 2000 ccm. Harn entleert. Enthielte dieser die Normalmenge von 2 Grm., so würden 100 ccm. desselben, die man zur Untersuchung verwendet, 0,10 Grm. SO_3 enthalten. Man setzt nun diesen 100 ccm., nachdem man sie angesäuert hatte, erst so viel ClBa zu, als 0,05 Grm. SO_3 entspricht und filtrirt. Wird das Filtrat durch ClBa nicht getrübt, so ist dies ein Zeichen, dass der Kranke in 24 Stunden weniger als 1 Grm. SO_3 secernirt hat, seine Schwefelsäureausscheidung also bedeutend vermindert ist. Entsteht aber im Filtrat durch ClBa eine Trübung, so setze man nochmals eine 0,5 Grm. SO_3 entsprechende Menge ClBa zu. Entsteht im Filtrat noch immer eine Trübung durch ClBa, so übersteigt die Schwefelsäuremenge die Norm. Solche approximative Bestimmungen, welche für manche praktische Zwecke vollkommen ausreichen, lassen sich in wenig Minuten, und in einer Klinik unmittelbar am Krankenbette ausführen. Man kann sie selbst in Fällen, in denen eine genauere Bestimmung wünschenswerth ist, mit Vortheil als Orientirungsversuche einer sorgfältigeren Analyse vorangehen lassen.

Die mittlere Grösse der Ausscheidung von Schwefelsäure durch den Urin bei Gesunden ist durch verschiedene Beobachter an verschiedenen Orden mit ziemlicher Sicherheit festgestellt worden. So fand *Gruner**), welcher an 7 in Giessen lebenden jungen Männern Untersuchungen anstellte, als Durchschnitt der mittleren täglichen Ausscheidung 2,094 Grm. Diejenige jener 7 Personen, welche die geringste Schwefelsäureausscheidung hatte, entleerte im Mittel 1,509 — die mit der grössten 2,485 Grms. Daraus berechnet sich für 100 Kilogr. Körpergewicht: als Mittel 3,19. Minim. 2,04. Maxim. 3,73; für 100 Ctm. Körperlänge: Mittel 1,18. Minim. 0,85 Maxim. 1,35. *Clare***) fand bei einem in Dorpat lebenden jungen Manne als durchschnittliche tägliche Ausscheidung innerhalb 15 Tagen 2,288. Minim. 1,858. Maxim. 2,973. *Neubauer* bei 2 in Wiesbaden lebenden Männern bei dem Einen als tägliches Mittel (aus 17 Tagen) 2,48. Minim. 1,90. Max. 3,21. Bei dem Andern als tägliches Mittel (aus 22 Tagen) 2,27. Minim. 1,70. Max. 3,20. Darnach bewegt sich die mittlere tägliche Schwe-

*) *G. Gruner.* Die Ausscheidung der Schwefelsäure durch den Harn. Giessen 1852.

**) *Wald. Clare.* Experimenta de excretione acidi sulfurici per urinam. Dorpati Livonorum 1854.

felsäureausscheidung durch den Urin bei gesunden, gut lebenden Männern zwischen 1,50 und 2,50 Grms. *Gruner* und ich haben auch über die stündliche Schwefelsäureausscheidung bei Gesunden und deren Schwankungen direkte Untersuchungen angestellt. Daraus ergiebt sich, dass das allgemeine Mittel für die Stunde etwa 0,090 Grms beträgt, das Mittel für 1 Nachmittagsstunde 0,108 — das für 1 Nachtstunde 0,070 — für eine Vormittagsstunde 0,063. Hieraus folgt das allgemeine Gesetz, dass die Schwefelsäureausscheidung am reichlichsten ist einige Stunden nach der Hauptmahlzeit, dann konstant fällt bis zur Hauptmahlzeit am folgenden Tage, nach der sie wieder zu steigen beginnt. Bei verschiedenen Individuen erfolgt aber die Ausscheidung der durch die Nahrungsmittel in den Körper eingeführten Schwefelsäure mit mehr oder weniger Energie, rascher oder langsamer und dadurch wird die Schwefelsäurecurve mehr oder weniger steil. Die Differenzen in der stündlich ausgeschiedenen Schwefelsäuremenge sind aber bei demselben Individuum sehr bedeutend. So entleerte eine Person in einer Stunde als Maximum 0,165 Grm., und ein andermal innerhalb 2 Stunden so wenig, dass die Menge gar nicht bestimmt werden konnte, also höchstens ein Paar Milligrm. Bei einer anderen Person betrug das stündliche Maximum 0,317 und unmittelbar darauf wurden nur 0,016 per Stunde entleert.

Auch über die Ursachen, welche eine Vermehrung oder Verminderung der Schwefelsäureausscheidung bei Gesunden bedingen, liegen ziemlich zahlreiche Untersuchungen vor.

Schon aus dem eben mitgetheilten Gang der stündlichen Schwefelsäureausscheidung ergiebt sich, dass derselbe wesentlich abhängt von der Menge der durch die Nahrung in den Körper eingeführten Schwefelsäure, oder anderer Schwefelverbindungen, welche im Organismus in Schwefelsäure umgewandelt werden können. Dass aber auch Schwefelverbindungen, welche auf andere Weise, z. B. als Arzneien in den Körper eingeführt werden, eine Vermehrung der SO_3 Ausscheidung bedingen, wird durch zahlreiche Erfahrungen bewiesen. Was uns die bisherigen Untersuchungen über diese Verhältnisse gelehrt haben, lässt sich etwa in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Schwefelsäureausscheidung wird vermehrt durch die Einführung von Schwefelsäure, schwefelsauren Salzen und anderer Schwefelverbindungen, deren Schwefel im Körper zu SO_3 oxydirt werden kann.

Beispiele. Bei einem Kranken in meiner Klinik, der wegen Hämoptoe längere Zeit SO_3 nahm, wurde die tägliche Schwefelsäure von 1.2 bis auf 3,0, ja 3,28 vermehrt.

Durch das Einnehmen von Natrum sulfuricum wurde in mehreren Versuchen die stündliche Schwefelsäureausscheidung wesentlich erhöht. So in einem

Versuch von 0,049 auf 0,122 — 0,176 — 0,145 — 0,220, in einem anderen von 0,041 auf 0,138 — 0,122 — 0,164. Die Vermehrung der SO_3 hielt bald längere, bald kürzere Zeit an, d. h. die eingenommene SO_3 wurde bald rascher, bald langsamer wieder aus dem Körper entfernt *(Gruner)*.

Nach *Krause* *) wird durch den innerlichen Gebrauch von Schwefel die Schwefelsäure im Urin vermehrt, ebenso nach den Versuchen von *Boecker* und *Clare* nach grösseren Dosen von Sulfur aurat. antim.

2. Ganz entschieden vermehrt wird die Schwefelsäureausscheidung durch den reichlichen Genuss von Fleisch, was wahrscheinlich so zu erklären ist, dass der mit den Proteïnsubstanzen des Fleisches verbundene Schwefel während der Verdauung getrennt, im Blute allmälig zu Schwefelsäure oxydirt und als solche mit dem Urin ausgeleert wird. Diese Vermehrung der SO_3 im Urin nach Fleischgenuss zeigt sich bald rasch, wenige Stunden nach der Mahlzeit, bald erst nach längerer Zeit, nach 12—24 Stunden, ein Unterschied, der wahrscheinlich durch die raschere oder langsamere Verdauung bewirkt wird. Bei vorwaltend vegetabilischer Nahrung dagegen sinkt die SO_3ausscheidung.

Beispiele. Eine Person, welche am Abend ein sehr reichliches, vorzugsweise aus Fleisch bestehendes Abendessen eingenommen hatte, entleerte von 12 Uhr Nachts bis 9 Uhr Morgens per Stunde statt 0,10 nunmehr 0,50 Grm. SO_3, und in den nächsten 24 Stunden betrug die Menge derselben statt des täglichen Mittels von 2,02 Grm. die enorme Menge von 7,3 Grms.!

Mehrere Personen, deren Stoffwechsel ich untersuchte, entleerten constant mehr SO_3, wenn sie am Abend vorher Fleisch, weniger, wenn sie kein Fleisch, sondern nur Butterbrod, Reisbrei u. dgl. genossen hatten.

Sehr belehrend ist in dieser Hinsicht eine Versuchsreihe, die *Clare* an sich selbst anstellte. Er genoss 3 Tage nur Fleischspeisen und entleerte während dieser SO_3: am 1. Tage 2,094, am 2. 5,130, am 3. 3,868. Darauf genoss er 2 Tage gewöhnliche Kost und entleerte am 1. Tage 3,592, am 2. 2,262. An den 3 folgenden Tagen, an denen er nur von Pflanzenkost lebte, betrug die SO_3: am 1. Tage 2,262, am 2. 1,394, am 3. 1,022; an den beiden folgenden Tagen mit gewöhnlicher Kost 1,979 und 2,859. Man sieht hier deutlich, wie die durch das Fleisch veranlasste Vermehrung der SO_3 erst am 2. Tage hervortrat, dafür aber in den ersten Tag der gewöhnlichen Kost hinüberreichte; wie ebenso die durch Pflanzenkost hervorgerufene Verminderung der SO_3 sich erst am 2. Tage geltend machte, dafür aber ebenfalls in den ersten Tag der gewöhnlichen Kost hinübergriff. Hier trat also die Wirkung später ein, als in den von mir beobachteten Fällen, wahrscheinlich wegen individueller Disposition, und aus diesem Grunde wohl ergab ein anderer Versuch von *Clare*, wobei er an abwechselnden Tagen Fleisch und Pflanzenkost genoss, kein bestimmtes Resultat.

3. Hängt die Grösse der Schwefelsäureausscheidung durch den Urin immer und allein von der Grösse der Einfuhr ab, oder kommen, wie dies früher für das Kochsalz bewiesen wurde, Fälle

*) *A. Krause.* De transitu sulfuris in urinam. Dorpati 1853.

vor, in denen auch durch andere Verhältnisse die Ausscheidung dieses Stoffes vermehrt oder vermindert wird, so dass also der Organismus von seiner gewöhnlichen, gewissermaassen zu seinem Normalbestande gehörigen Schwefel- oder Schwefelsäuremenge etwas abgiebt und dadurch an diesen Bestandtheilen ärmer wird als gewöhnlich, oder dass er im Gegentheil von Aussen eingeführte Schwefelsäure zurückhält und dadurch an diesem Bestandtheil reicher wird? Diese Frage lässt sich bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit beantworten. *Gruner* und *Clare* haben sich bemüht, durch Versuche zu ermitteln, ob Ruhe oder angestrengte Bewegung einen Einfluss auf die SO_3abscheidung ausüben. Keiner ihrer Versuch ergab ein bestimmtes Resultat. Auch reichliches Wassertrinken, wodurch die Abscheidung des Harnstoffes und Kochsalzes entschieden vermehrt wird, hatte auf die SO_3-secretion keinen auffallenden Einfluss. Wir sind aber noch nicht berechtigt, aus diesen Versuchen zu schliessen, dass die SO_3ausscheidung solchen Einflüssen nicht gehorcht: sie können sehr klein sein oder in den Versuchen durch andere entgegenwirkende Einflüsse aufgehoben worden sein. Die oben angeführte Erfahrung, dass eingeführte schwefelsaure Salze oder der Schwefelgehalt des Fleisches von einigen Personen rascher, von anderen langsamer wieder ausgeleert werden, machen es vielmehr höchst wahrscheinlich, dass noch andere im Organismus selbst liegende Verhältnisse existiren, welche die Ausscheidung der SO_3 reguliren, und dass diese Kräfte bei verschiedenen Personen sowohl als bei derselben Person unter verschiedenen Umständen verschieden sind. Ebenso ist die oft gemachte Erfahrung, dass schwefelsaure Salze längere Zeit in Digestivdosen genommen eine entschieden schwächende Wirkung ausüben, in meinen Augen ein Beweis, dass unter Umständen eine grössere als die normale Menge von ihnen im Organismus zurückgehalten werden kann. Eine bestimmte Antwort auf diese Frage wird sich aber nur dadurch gewinnen lassen, dass man entweder den Schwefel- und Schwefelsäuregehalt des Blutes und der übrigen Körpertheile unter verschiedenen Verhältnissen genau bestimmt, oder dass neben der ausgeschiedenen Schwefelsäure auch die gleichzeitig in den Körper eingeführte genau quantitativ bestimmt wird. Beide Forderungen sind aber so schwierig zu erfüllen, dass jene Fragen wahrscheinlich noch lange ungelöst bleiben werden.

Ueber die Schwefelsäureausscheidung bei Kranken habe ich eine ziemliche Anzahl Untersuchungen angestellt, ohne dass diese bis jetzt ein besonders bemerkenswerthes Resultat ergeben hätten. Während der meisten akuten fieberhaften Krankheiten fand ich die SO_3 sehr bedeutend vermindert, was ohne Zweifel in der

magern-Diät und in der vorwaltenden Pflanzenkost solcher Kranken seinen Grund hat.

Beispiele. Ein Mann, der an Diphtheritis buccalis mit heftigem Fieber litt, entleerte in 24 Stunden nur 0,5 Grm. SO_3. Ein Kranker mit febris catarrhalis 0,29 und 0,38 Grms. Ein an Pleuritis leidender 0,63 Grms. Eine Ausnahme machten jedoch 3 Kranke mit hochgradriger Pneumonie, bei denen die Schwefelsäure theils wenig vermindert, theils sogar bedeutend vermehrt war. Einer davon, der mit grossen Dosen Digitalis behandelt wurde, entleerte 2,4 — 3,1 — 2,9 — 5,7 — 4,3 — 1,8 — 1,1 — 1,6 — 2,7. Von den beiden anderen, bei welchen die Pneumonie rasch einen tödtlichen Ausgang nahm, entleerte der eine 2,9 — 1,4 — der andere am Todestage 4,4 Grm.

Ein Mädchen mit heftigem rheumatischen Fieber zur Zeit der Acme 0,8 Grm. Eine mit Erysipelas faciei 0,48 Grms.

Auch bei chronischen Kranken war die Schwefelsäureausscheidung in manchen Fällen sehr gering, in anderen etwas grösser, aber doch meist bedeutend unter der Norm. Bei Wassersüchtigen, bei denen zur Zeit der Diurese die Chlorausscheidung so enorm gesteigert ist, bleibt die Schwefelsäure in der Regel unter der Norm. Vermehrt fand ich die SO_3 bei chronisch Kranken fast nur nach dem Gebrauch von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen und bei Diabetikern, die reichliche Fleischkost bekamen.

Beispiele. Ein Kranker mit Icterus entleerte 1,4 SO_3, ein an Rheumatismus nuchae Leidender 1,11. Ein Kranker mit Emphysema pulmonum 1,2. Eine Kranke mit Amenorrhoe 0,5. Ein Mädchen mit fluor albus 0,7. Eine Kranke mit habitueller Hypermenorrhoe 0,97 — 1,1. Ein Wassersüchtiger, der nach eingetretener Diurese in 24 Stunden 33 Grms. Chlor durch den Urin entleerte, schied in derselben Zeit nur 1,0, und am folgenden Tag, an dem er 28 Grm. Cl. ausschied, nur 0,5 Grms. SO_3 ab. Ein Kranker, der SO_3 nahm, schied in 24 Stunden über 3 Grm., eine Kranke mit Diabetes insipidus bis 5,2 Grm. SO_3 ab.

Nach *Bence Jones* sollen bei den Krankheiten, bei welchen das Muskelsystem vorzugsweise ergriffen ist, z. B. Chorea, ebenso bei Gehirnkrankheiten, und zwar sowohl functionellen, wie Delirium, als materiellen, wie Hirnentzündung, die schwefelsauren Salze im Harn bedeutend vermehrt sein. Dasselbe beansprucht *Heller* für die entzündlichen Krankheiten, während nach ihm bei Chlorosis, Neurosen, chronischen Nieren- und Rückenmarkskrankheiten die SO_3 vermindert sein soll. Die Methoden jedoch, deren sich beide Forscher bedienten, sind nicht geeignet, diese schwierige Frage zu entscheiden. Einzelne Beobachtungen, welche *Lehmann* und *Gruner* anstellten, erscheinen jenen Ansichten nicht günstig. Meine eigenen Beobachtungen in jenen Krankheiten sind nicht zahlreich genug, als dass ich daraus einen bestimmten Schluss für oder wider ziehen möchte; die oben angeführten 3 Fälle von Pneumonie scheinen allerdings dafür zu sprechen, dass in manchen entzündlichen Krankheiten die SO_3 zunimmt.

Der Arzt kann beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse aus einer Vermehrung oder Verminderung der Schwefelsäure im Urin etwa folgende Schlüsse ziehen:

1) eine bedeutende Verminderung der SO_3 deutet an, dass der Kranke überhaupt sehr wenig, oder nur Pflanzenkost, ohne animalische Nahrung genossen hat.

2) eine reichliche habituelle Schwefelsäureausscheidung in Verbindung mit einer grossen Harnstoffmenge deutet auf vorwaltende animalische Kost. Eine momentan bedeutend gesteigerte lässt schliessen, dass entweder Schwefel, Schwefelsäure und deren Salze oder grössere Quantitäten Fleisch genossen wurden.

3) Nur in Fällen, wo in heftigen fieberhaften Krankheiten, während deren wenig oder nichts genossen wird, die SO_3 bedeutend vermehrt erscheint, ist der Schluss erlaubt, dass die vermehrte Abscheidung derselben in einer erhöhten Zersetzung schwefelhaltiger Körperbestandtheile begründet ist.

Phosphorsäure.

§. 118.

Das Verfahren, die im Urin enthaltene Phosphorsäure mittelst der Titrirmethode quantitativ zu bestimmen, ist in §. 61 beschrieben. Leider giebt diese Methode kein ganz genaues Resultat. Wie aus den analytischen Belegen auf S. 222 und 223 hervorgeht, kann selbst ein sehr sorgfältiger Arbeiter bei ihrer Anwendung, namentlich bei Urinen, die sehr arm an Phosphorsäure sind, um 10 pCt. irren. Da aber ausser der dort erwähnten Fehlerquelle noch mehrere andere sich geltend machen können, wie die, dass man als Zeichen der Sättigung einen blauen Fleck von verschiedener Intensität annimmt, oder dass man nach Zusatz der Eisenchloridlösung einige Zeit verstreichen lässt, ehe man die Prüfung vornimmt (vgl. S. 162), so kann bei einem weniger gewissenhaften Untersucher der Fehler noch viel grösser werden und 20 bis 30 pCt. erreichen. Daher eignet sich diese Methode nur zu approximativen Bestimmungen und passt nicht für Fälle, in denen es auf genaue Resultate ankommt. Schlüsse aus den nach derselben angestellten Untersuchungen sind nur dann zulässig, wenn die gefundenen Differenzen 30 pCt. übersteigen; Differenzen zwischen 15 und 30 pCt. dürfen nur bei sehr grossen Untersuchungsreihen Berücksichtigung finden.

Ueber die tägliche und stündliche Ausscheidung der Phosphorsäure bei Gesunden liegen zahlreiche Untersuchungsreihen vor. *Breed* fand als Mittel bei 4 Individuen in 24 Stunden 3,7 Grm.; *Winter**) bei einer Person 3,7, bei einer zweiten 4,2, einer dritten

*) *A. Winter*. Beiträge zur Kenntniss der Urinabsonderung bei Gesunden. Giessen, 1852.

5,2; *Mosler*)* bei derselben Person in zwei verschiedenen Perioden 2,4 und 3,7; *Neubauer* bei einem Individuum 3,1, bei einem anderen nur 1,6; *Aubert* 2,8 u. s. f. Darnach lässt sich als mittlerer Durchschnitt der durch den Urin von einem erwachsenen Mann in 24 Stunden ausgeschiedenen Phosphorsäure etwa 3,5 Grm. betrachten, wobei jedoch zu bemerken ist, dass das individuelle Mittel von dieser allgemeinen Durchschnittszahl sehr bedeutend abweichen kann. Als durchschnittliche Menge per Stunde würden sich daraus etwa 0,15 Grm. ergeben. *Winter* hat die ausgeschiedene PO_5 auf Körpergewicht und Körperlänge berechnet und fand, dass per Stunde durchschnittlich entleert wird auf 100 Kgrm. 0,27, auf 100 Ctm. 0,1 Grm.

Die bei demselben Individuum im Zustande der Gesundheit vorkommenden täglichen und stündlichen Schwankungen sind sehr gross. So fand *Neubauer* bei einem Individuum als tägliches Maximum 2,16, als Minimum 1,21; bei einem andern als Maximum 4,88, als Minimum 2,44; *Mosler* als Maximum 4,86, als Minimum 2,40 etc. Noch grössere Differenzen ergeben sich, wenn man die stündlich ausgeschiedenen Mengen mit einander vergleicht. Ich fand in einer längeren Beobachtungsreihe bei demselben Individuum als Maximum der stündlichen Ausscheidung 0,216, als Minimum 0,085; beide Extreme kamen an einem Tage vor, während die ganze Beobachtungsreihe 10 Tage umfasste.

Aus den Beobachtungsreihen von *Winter, Mosler* und *mir* ergiebt sich ganz übereinstimmend, dass die stündliche Phosphorsäureausscheidung einen sehr regelmässigen und zwar bei allen von uns untersuchten Individuen ganz gleichmässigen Gang zeigt. Sie fängt in den Nachmittagsstunden (nach der Hauptmahlzeit) an zu steigen, erreicht ihr Maximum am Abend, fällt während der Nacht und erreicht ihr Minimum in den Vormittagsstunden.

Die folgende Tabelle zeigt diese Differenzen in den verschiedenen Tageszeiten bei 4 Individuen. Es wurde an PO_5 ausgeschieden in 1 Stunde:

	Nachmittag.	Nachts.	Vormittag.
bei A.	0,18.	0,20.	0,13.
„ B.	0,28.	0,21.	0,11.
„ C.	0,18.	0,16.	0,10.
„ D.	0,11.	0,14.	0,11.

Diese Tabelle ist noch dadurch lehrreich, dass sie zeigt, wie jenes allgemeine Gesetz bei verschiedenen Individuen durch die individuelle Disposition modificirt wird. Bei B. ist die Curve am steilsten, der Unterschied zwischen Nachmittag und Vormittag am grössten. Hier wird ein grosser Theil der durch die Mahlzeit eingenommenen PO_5 rasch eliminirt, der Gipfel der Curve fällt noch in die Nachmittagsstunden. Bei C. erfolgt die Ausscheidung langsamer,

*) *F. Mosler.* Beiträge zur Kenntniss der Urinabsonderung. Giessen, 1853.

der Gipfel der Curve rückt in die Abendstunden. Bei D. erfolgt die Ausscheidung, vielleicht wegen langsamerer Verdanung, noch später, und der Gipfel der Curve fällt bereits in die Nacht, wiewohl D. seine Hauptmahlzeit zu derselben Stunde einnahm, wie A., B. und C., um 1 Uhr Mittags.

Ueber die Ursachen, von denen die Vermehrung oder Verminderung der Phosphorsäureausscheidung durch den Urin abhängt, lehren die bisherigen Erfahrungen Folgendes:

1. Die Phosphorsäure im Urin nimmt zu nach der Einführung von Phosphorsäure und löslichen phosphorsauren Salzen in den Organismus.

*Aubert**) fand, dass die Menge der durch den Urin entleerten PO_5, welche im Normalzustand in 24 Stunden 2,8 Grms. betrug, nach dem Einnehmen von 31 Grms. phosphorsauren Natron auf 4,1 Grms. stieg.

2. Die Phosphorsäureausscheidung durch den Urin nimmt zu oder ab, je nachdem durch die Nahrung dem Organismus mehr oder weniger fertig gebildete Phosphorsäure oder Substanzen, die im Körper in PO_5 umgewandelt werden können, zugeführt werden. Sie nimmt ab durch Fasten, ohne jedoch, wie die Kochsalzausscheidung, bei längerem Hungern gänzlich zu versiegen. Sie ist in der Regel grösser bei Fleischkost, geringer bei vegetabilischer Diät.

Mosler fand, dass beim Fasten die PO_5 fast um die Hälfte abnahm; dass sie bei reichlicher aus Proteinsubstanzen bestehender Kost dagegen fast auf das Doppelte stieg.

Schmidt beobachtete, dass 1 Kgrm. Katze bei ungehinderter Nahrungsaufnahme in 24 Stunden 0,30 Grm. PO_5 entleerte, bei längerem Fasten dagegen nur 0,107 Grms.

3. Was oben für das Chlor mit Bestimmtheit nachgewiesen, für die Schwefelsäure wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht wurde, dass die Ausscheidung derselben nicht bloss von den von Aussen in den Organismus eingeführten Quantitäten abhängt, sondern auch durch manche im Innern des Organismus liegende Verhältnisse, Veränderungen des inneren Stoffwechsels etc. regulirt wird, das gilt ohne Zweifel auch für die Phosphorsäure. Manche Erfahrungen sprechen entschieden für diese Auffassungsweise. Bereits oben wurde gezeigt, dass verschiedene Individuen die durch die Nahrung eingeführte Phosphorsäure bald rascher, bald langsamer wieder ausscheiden. Aus von mir gemachten Beobachtungen folgt, dass nach einer vorübergehend gesteigerten Phosphorsäureausscheidung (0,216 Grm. per Stunde) eine auffallende Verminderung derselben (0,085 Grm. per Stunde) eintreten kann. Durch reichliches Wassertrinken wird in der Regel die Phosphorsäureausscheidung gleichzeitig mit der Harnstoff- und Chlor-Aus-

*) *Henle* u. *Pfeufer's* Zeitschrift für ration. Medicin. 1852. II. 3.



scheidung gesteigert, und zwar viel mehr als die durch das Wasser eingeführten phosphorsauren Salze betragen, also entweder durch Steigerung des allgemeinen Stoffwechsels oder durch eine Erhöhung der excretorischen Nierenthätigkeit, oder durch beides zusammen. Es ergiebt sich aus diesen Thatsachen unzweifelhaft, dass unter Umständen der Organismus durch Zurückhaltung eingeführter PO_5 eine Steigerung, durch vermehrte Ausscheidung derselben eine Abnahme seines Phosphorsäuregehaltes erfahren kann. Ebenso unzweifelhaft ist es, dass gerade die Kenntniss dieser Verhältnisse für den Physiologen wie für den Arzt die grösste Wichtigkeit besitzt, aber was wir bis jetzt hierüber wissen, sind theils blosse Bruchstücke, theils Vermuthungen, die keine Gewissheit, höchstens Wahrscheinlichkeit gewähren. So wichtig, ja nothwendig es nun erscheint, diese Verhältnisse durch genaue Versuchsreihen aufzuklären, so stossen wir hier doch auf ähnliche Schwierigkeiten, wie sie früher schon für die Bestimmung der analogen Verhältnisse beim Chlor und der Schwefelsäure hervorgehoben wurden. Ja die Schwierigkeiten sind hier noch grösser als dort, weil die Methode der quantitativen Analyse schwieriger ist. Dazu kommt noch, dass die Ausscheidung durch die Nieren nicht die ganze Phosphorsäureausscheidung umfasst, sondern auch die Faeces in der Regel phosphorsaure Salze enthalten. Man müsste daher entweder den Phosphorsäuregehalt der einzelnen Körpertheile unter verschiedenen Verhältnissen durch sehr grosse Untersuchungsreihen quantitativ feststellen, oder neben der Phosphorsäureausscheidung durch Urin und Faeces auch die Phosphorsäureeinnahme durch Nahrungsmittel etc. genau quantitativ bestimmen. Dies wird aber bei der Schwierigkeit des Gegenstandes noch lange ein frommer Wunsch bleiben, und bis dahin werden auch unsere Ansichten über Vermehrung und Verminderung der Phosphorsäure in Krankheiten nur in Vermuthungen bestehen, auf die hier näher einzugehen nicht meine Absicht ist.

Die direkte Untersuchung der Phosphorsäureausscheidung bei Kranken, worüber ich eine grosse Zahl von Untersuchungen (über 1000) besitze, hat mich Folgendes gelehrt.

Bei akuten Krankheiten leichteren Grades beobachtet man häufig folgenden Gang der Phosphorsäureausscheidung: sie sinkt in den ersten Tagen etwas, wahrscheinlich in Folge der mageren Diät, und steigt dann allmählig in dem Maasse, als die Kranken wieder mehr geniessen. Sie übersteigt in der Reconvalescenz, bei gesteigerter Nahrungsaufnahme, bisweilen selbst die Norm.

Bei kurzdauernden Krankheiten der Art, selbst wenn sie mit heftigerem Fieber verbunden sind, ist bisweilen die Verminderung der PO_5 sehr unbedeutend und kaum merklich.

Beispiele. Bei einem jungen Manne mit heftiger Angina tonsillaris febrilis betrug die PO_5 am Tage seiner Aufnahme in's Hospital 2,8 Grm. - Emeticum, darauf heftiges Erbrechen. Magere Diät. Am nächsten Tag PO_5 = 1,7. Besserung, ¼ Kost. Am Tag darauf 2,6 Grm. PO_5; am folgenden 2,5.—½ Kost. Am Tag darauf 3,2 PO_5. Wohlbefinden, Entlassung.

Pneumonia levior. Der Kranke konnte nach 8 Tagen geheilt entlassen werden. PO_5: 2,4 — 2,5 — 2,9 — 2,4 — 2,3.

Intensivere Pneumonie, auf der Höhe der Krankheit: 1,7 — 0,8 — 2,1 — 1,2 — 0,9 — 2,1 — 1,9 — 1,1.

Pneumonie intensiveren Grades: 1,6 — 1,4 — 2,2 — 2,3 — 1,6.

Catarrh. bronchior. febrilis: 1,4 — 1,5 — 1,7 — 1,5 — 2,8.

Reconvalescenz nach einer schweren Pneumonie: 3,8 — 2,7 — 3,2 — 3,5 — 3,9 — 1,8 — 2,5 etc.

Dessgleichen: 1,9 — 5,6 — 2,8 — 1,5 — 3,2 — 2,8.

Reconvalescenz nach einem heftigen Catarrh. bronchior. febril. = 4,8.

Catarrh. organ. digest. eczemat. mit heftigem Fieber. Rascher Verlauf, so dass der Kranke nach 8 Tagen geheilt entlassen werden konnte = 2,3 — 2,6 — 2,7 — 2,6 — 3,4.

Frauen.

Febris rheumatica: 2,1 — 2,3 — 2,2.

Catarrh. ventriculi: 1,1 — 1,2.

Febris catarrhalis: Höhe der Krankheit = 1,6.

Reconvalescenz von Typhus = 5,2.

In manchen Fällen, bei intensiverem Leiden, längerer Entziehung der Nahrung oder gegen das tödtliche Ende sinkt die Phosphorsäure viel bedeutender.

Beispiele. Mädchen mit heftigem Catarrh. pulmon. febrilis. Auf der Höhe der Krankheit = 0,7 — 0,5. In der Reconvalescenz: 1,3 — 2,5.

Tödtliches Ende einer akuten Lungentuberkulose: 0,4 — 0,4 — 0,3 — 0,3 — 0,2 — 0,1 — 0,08 (Todestag).

Gangraena pulmon. mit tödtlichem Ausgang: 3,0 — 2,5 — 2,20 — 0,7.

In einzelnen Fällen kann jedoch auch während der Acme akuter Krankheiten die PO_5 die Norm bedeutend übersteigen, wie folgendes Beispiel zeigt:

Heftige Pneumonie bei einem Manne mittleren Alters, die mit grossen Dosen Digitalis behandelt und geheilt wurde: 4,3 — 5,1 — 4,1 — 8,4 — 7,9 — 4,5 — 2,9 — 5,0.

Bei chronischen Krankheiten zeigt die Phosphorsäureausscheidung einen sehr unregelmässigen Gang, bleibt zwar meist unter der Normalzahl, übersteigt jedoch dieselbe bisweilen nicht unbeträchtlich. Da ich von manchen hierhergehörigen Fällen sehr grosse Untersuchungsreihen (30—40 Beobachtungen) besitze, deren vollständige Mittheilung ermüden würde, so will ich in den folgenden Beispielen nur die mittleren Werthe, Maxima und Minima, mittheilen.

Männer:

Beispiele: Emphysema pulmon. Mittel aus 8 Tagen 1,3. Max. 2,3 — Minim. 0,6.

Bronchorrhöa chron. Mittel aus 8 Tagen 2,7. Max. 4,7. Min. 1,3.
Carcinoma hepatis. Mittel aus 11 Tagen 2,2. Max. 2,6. Min. 1,6.
Rheumatism. articul. subacutus. Mittel aus 18 Tagen 2,4. Max. 3,1. Min. 1,7.
Hemiplegie, Folge einer Apoplexie. Mittel aus 35 Tagen 2,7. Max. 5,2. Min. 1,0.
Hydrurie. Mittel aus 3 Tagen 5,0. Max. 5,8. Min. 4,4.
Hydrops. Stadium der Diurese, mit sehr vermehrter Chlorausscheidung. Mittel aus 2 Tagen 1,8.

Weiber:

Diabetes insipidus. Mittel aus 14 Tagen 4,8. Max. 7,8. Min. 3,2.
Ascites. Mittel aus 15 Tagen 3,0. Max. 4,7. Min. 1,7.
Rheumatism. chronicus. Mittel aus 7 Tagen 3,3. Max. 4,2. Min. 2, 7.
Irritatio spinalis. 2,1 — 2,8. Mittel 2,4.
Amenorrhoe. 2,1 — 2,3. Mittel 2,2.
Scrophulosis. 2,6 — 5,2. Mittel 3,5.
Tubercul. pulmon. 1,5 — 3,9. (10 Tage).
Erysipelas faciei chron. 1,5 — 3,6 (11 Tage) etc.

Phosphorsaure Erden.

Kalk. Magnesia.

§. 119.

Um die im Urin enthaltenen phosphorsauren Erden (Kalk und Magnesia) quantitativ zu bestimmen, kann man je nach dem Zweck, welchen man mit einer solchen Untersuchung verbindet, verschiedene Methoden anwenden.

1. Man schätzt die Menge der gesammten Erdphosphate nach *Beneke* (§. 79. 1.). Diese Methode giebt sehr rasch ein Resultat, eignet sich aber natürlich nur zu approximativen Bestimmungen.

2. Man bestimmt die Menge der gesammten Erdphosphate nach S. 188. 3. in der Weise, dass man dieselben durch Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht, in Salzsäure löst und in der Lösung durch Titriren die Phosphorsäure bestimmt. Diese Methode leidet an den Fehlern, welche früher bei der Phosphorsäure erwähnt wurden, giebt daher kein ganz genaues Resultat. Man findet ferner durch sie nicht das eigentliche Gewicht der Erdphosphate, sondern nur die Menge der mit ihnen verbundenen Phosphorsäure.

Oder man bestimmt Kalk und Magnesia besonders, und zwar entweder

3. nach §. 69. III. oder

4. nach §. 69. I. und II.

Für genaue Bestimmungen verdient das letztgenannte Verfahren (4.) unbedingt den Vorzug.

Um aus Zahlenwerthen, welche man durch das eine oder andere Verfahren erhalten hat, weitere Schlüsse ziehen zu können, mag Folgendes als Anhaltspunkt dienen:

Beneke betrachtet als normale Quantität der Erdphosphate, welche ein gesunder, thätiger Mann in 24 Stunden mit dem Urin entleert, 1,2 Grm.

Lehmann entleerte in 24 Stunden an Erdphosphaten
bei gewöhnlicher Kost . . . . 1,09 Grm.
bei rein animalischer Kost . . . . . 3,56 „

Böcker entleerte täglich im Durchschnitt 1,48 Grm. Erdphosphate.

Mosler fand als Menge der an Erden gebundenen Phosphorsäure (also nicht der Erdphosphate): bei ihm selbst, I. während einer 6tägigen Beobachtung im April, II. während 4 Tagen im October.

	I.		II.	
	per Tag.	per Stunde.	per Tag.	per Stunde.
Mittel . . .	1,152	0,048.	0,390	0,015.
Maxim. . . .	1,800	0,075.	0,660	0,027.
Minim. . . .	0,370	0,015.	0,170	0,007.

Bei anderen gesunden Individuen im Mittel per Stunde 0,015 bis 0,019.

Hegar fand für die an Erden gebundene Phosphorsäure bei ihm selbst als Mittel einer 8tägigen Beobachtung 1,31 Grms.; ein halbes Jahr später als Mittel einer 4tägigen Beobachtung 0,902 Grms.

Neubauer fand in einer Beobachtungsreihe bei zwei gesunden Personen folgende Mengen des mit dem Urin ausgeschiedenen Kalkes und der Magnesia in 24 Stunden:

Bei A.
Kalk, tägliches Mittel von 17 Tagen 0,096, Max. 0,169, Min. 0,057.
Magnesia, tägl. „ „ „ „ 0,173, „ 0,271, „ 0,096.

Bei B.
Kalk, tägliches Mittel von 21 Tagen 0,250, Max. 0,356, Min. 0,118.
Magnesia, tägl. „ „ „ „ 0,219, „ 0,262, „ 0,084.

Aus diesen Angaben, so weit sie sich mit einander vergleichen lassen, geht hervor, dass die durch den Urin entleerten Mengen der Erdphosphate und ihrer einzelnen Bestandtheile, des Kalkes und der Magnesia, sehr grosse Verschiedenheiten darbieten, sowohl wenn man die bei demselben Individuum zu verschiedenen Zeiten entleerten Mengen, als wenn man die bei verschiedenen Individuen gefundenen Durchschnittswerthe miteinander vergleicht. Hieraus folgt aber, dass es zu grossen Irrthümern führen würde, wenn man für diese Entleerung irgend eine Zahl als Durchschnitts-

zahl aufstellen und dieselbe als Maasstab gebrauchen wollte, um darnach zu bestimmen, ob bei einem Gesunden oder Kranken die Ausscheidung der Erdphosphate durch den Urin eine vermehrte oder verminderte sei.

Der Grund dieser grossen Differenz liegt nicht bloss darin, dass durch die Nahrung dem Organismus sehr verschiedene Quantitäten Kalk und Magnesia zugeführt werden können, sondern namentlich darin, dass fast immer bald mehr bald weniger von diesen Stoffen mit den Faeces entleert wird. Die Untersuchung des Urines allein kann daher nicht dazu dienen, am allerwenigsten bei Kranken, um über den Stoffwechsel der Erdphosphate im Körper Aufschluss zu gewinnen, man muss dazu immer auch die mit den Faeces abgehenden Erdphosphate bestimmen und in Rechnung bringen.

Schlussbetrachtungen.

§. 120.

Im Vorhergehenden wurde der Versuch gemacht, die Bedeutung der einzelnen qualitativen und quantitativen Veränderungen des Urines für den Arzt in der Weise zu schildern, wie die medicinische Semiotik die einzelnen Krankheitserscheinungen auffasst und deren Bedeutung erörtert. Damit ist aber die Belehrung, welche der Arzt aus der Berücksichtigung des Urines in Krankheiten ziehen kann, noch lange nicht erschöpft. Noch grössere Aufschlüsse für Diagnose, Prognose und Therapie, als ihm die einzelnen Veränderungen des Urines für sich betrachtet gewähren, erhält der Arzt häufig dadurch, dass er mehrere gleichzeitig vorhandene oder nach einander auftretende Veränderungen der Harnabsonderung zusammen in's Auge fasst, ja dass er noch einen Schritt weiter geht und sie mit Abnormitäten anderer Secretionen, der Stuhlentleerung, der Hautperspiration, Lungenexhalation etc. zu einem Gesammtbild vereinigt und daraus weitere Schlüsse zieht, die ihm Aufschluss über Veränderungen des Gesammtstoffwechsels im Organismus geben. Es ist nicht meine Absicht, auf dieses umfassende, noch vielfach dunkle und zum grossen Theil erst in neuester Zeit in Angriff genommene Gebiet hier weiter einzugehen. Ich wünsche nur an einigen Beispielen zu zeigen, dass der Arzt wichtige Aufschlüsse auf diesem Wege erhalten kann, und zwar mit verhältnissmässig leichter Mühe. Die folgenden Beispiele sind alle dem wirklichen Leben entnommen

und in der zu schildernden Weise von mir beobachtet worden. Um nicht zu ermüden, habe ich sie nur skizzirt, mit Hervorhebung der Hauptpuncte und füge einzelnen, bei denen eine Erläuterung wünschenswerth schien, allgemeinere Betrachtungen bei.

1. Ein Mädchen von 20 Jahren, seit längerer Zeit kränkelnd, an allerlei unbestimmten Symptomen leidend, die für beginnende Tuberculosis pulmonum gehalten wurden, hatte grossen Durst, verminderte Perspiration, kein Fieber. Sie entleerte sehr viel Urin (3000 — 6000 ccm. täglich), von hohem specif. Gewicht (1025 — 1034), der beträchtliche Mengen Zucker enthielt. Die Diagnose war unzweifelhaft: Diabetes mellitus. Auf die consequente Anwendung einer animalischen Diät, Fleischkost mit Glutenbrod, neben dem Gebrauch von Alkalien (Magnesia und Natron bicarbon.) mit Opium trat Besserung ein, die aber nicht von Dauer war. Eine hinzukommende Pneumonia fulminans machte dem Leben rasch ein Ende.

2. Eine Frau von etwa 36 Jahren, von mastig-pastösem, aber bleichem, anämischen Aussehen, mit blauen Ringen um die Augen, litt an allerlei Nervenerscheinungen (Hyperaesthesia psychica mit Neigung zu Krämpfen), wie man sie gewöhnlich unter dem Namen „Hysterie" zusammenfasst. Eine genauere Beobachtung ergab, dass ihre Urinabsonderung sehr vermehrt war (zwischen 3000 und 4000 ccm.). Der Urin war blassgelb, bis hellgelb, sein Farbestoff eher vermindert als vermehrt (3 bis 5); er war nur sehr schwach sauer, ja häufig alkalisch, die freie Säure entschieden vermindert (0 — 0,5). Sein spezif. Gewicht war zwar unter der Norm (1012 — 1015), aber doch die Menge der festen Bestandtheile entschieden vermehrt (80 — 120). Diese Vermehrung erstreckte sich auf die meisten Harnbestandtheile (Harnstoff 40 — 49, Chlor 20 — 30, Phosphorsäure 5 — 9, Schwefelsäure 3 — 5). Der Urin enthielt keine Spur von Zucker. Diagnose: Diabetes insipidus. Die Kranke litt offenbar an einem abnorm erhöhten Stoffwechsel (nur der Stoffwechsel der Blutkörperchen war entschieden vermindert, auch die Wärmebildung unter der Norm), die Ausgaben des Körpers waren fast alle erhöht, und da die Kranke in armseligen Verhältnissen lebend, diese vermehrten Ausgaben nicht durch reichliche Nahrungseinnahme decken konnte, so musste ihre Ernährung rasch abnehmen: ihr Körpergewicht verminderte sich in 2 Tagen um 3 Pfund. Durch reichliche, kräftige Nahrung, in Verbindung mit tonisirenden Arzneimitteln (China, Eisenpräparaten) und Opium, wurde allmälig die Urinsecretion zur Norm zurückgeführt, das Aussehen der Kranken wurde besser, ihre Kräfte nahmen zu, die nervösen Symptome schwanden. Als jedoch die Kranke zu ihrer früheren Lebensweise zurückkehrte, traten wiederholte Rückfälle ein — Diabetes insipidus intermittens.

Ganz analoge Fälle habe ich mehrmals beobachtet in Folge übermässigen Wassertrinkens, nach unversichtigen, in Folge falscher Indicationen unternommenen oder zu lange fortgesetzten Wasserkuren.

3. Ein kräftiger Mann klagte in Folge einer Erkältung über heftige reissende Schmerzen im Nacken und der Schultergegend (Rheumatismus nuchae). Dabei war die Haut kühl und welk, die Perspirationsgrösse vermindert; sein Urin dagegen vermehrt (3000 — 3300 ccm.). Die Menge des Farbestoffes in demselben war ziemlich die normale (4 — 5), ebenso die der freien Säure (1,8 — 2,3). Das spezifische Gewicht desselben war dagegen weit unter der Norm (1006 — 1008) und die Menge der festen Bestandtheile eher vermindert (36 — 40 Grms.), auch die Menge der einzelnen Stoffe, des Harnstoffes, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure, des Chlor, waren eher unter als über der Norm.

Diagnose: Hydrurie. Die Vermehrung des Urines war offenbar nur abhängig von einer vermehrten Wasserabscheidung durch die Nieren, welche vicarirend auftrat für eine verminderte Wasserabscheidung durch Haut und Lungen. Wiewohl die Hydrurie mehrere Tage anhielt, nahmen doch die Kräfte und das Körpergewicht des Kranken nicht ab. Nach Einleitung eines diaphoretischen Verfahrens, welches eine gesteigerte Hautperspiration zur Folge hatte, verschwand allmälig die Hydrurie, und ebenso, bei gleichzeitiger Anwendung von blutigen Schröpfköpfen, der Rheumatismus nuchae.

4. Bei einem jungen Manne mit Herzfehler (Insufficienz der Valv. bicuspidalis mit consecutiver Dilatation und Hypertrophie des rechten Ventrikels) nahm allmälig die Urinmenge ab (von 1600 ccm. bis auf 1200, 800, 600); gleichzeitig verminderte sich die Absonderung des Harnstoffs (26, 20, 18 Grms.) und des Chlor (8, 5, 3 Grms.) bedeutend, weniger die der Phosphorsäure (2 — 1,5 Grm.) und der Schwefelsäure (1,5 — 1 Grm.). Dabei erfolgten hydropische Ergiessungen in die Bauchhöhle und ödematöse Anschwellung der Extremitäten, namentlich der unteren. Auf die Anwendung kräftiger Diuretia (Infus. herbae Digitalis mit Kali acet.) stieg die Urinmenge bedeutend (3000, 4000, 4500 ccm.) und mit dem Urin wurden sehr beträchtliche Mengen Harnstoff (50, 55, 60 Grms.) und Chlor (25, 30, 33 Grms.) entleert, während die abgeschiedene Schwefelsäure und Phosphorsäure die Normalmenge kaum überschritt. Offenbar waren bei dem Kranken grössere Quantitäten von Wasser, Harnstoff und Chlor, statt durch den Urin ausgeleert zu werden, in die hydropischen Ergiessungen übergegangen und dort angehäuft worden, welche nun durch die reichliche Diurese auf dem Wege der Urinabsonderung zur Ausleerung kamen. Derselbe Gang, allmälige Abnahme der Urinsecretion und gleichzeitige hydropische Anschwellung und darauf, nach Anwendung von Diureticis, vermehrte Ausscheidung von Wasser, Harnstoff und Chlor durch den Urin, wiederholte sich bei demselben Kranken noch mehrmals.

5. Ein ältlicher Mann, der an sehr ausgeprägter Rigidität der Arterien litt, wurde von einer ziemlich heftigen, über beide Lungen ausgebreiteten Blennorrhoea bronchiorum befallen. Das Befinden des Kranken schwankte ausserordentlich; heftige Anfälle von Dyspnoe mit einem kleinen beschleunigten Puls von 100 — 126 Schlägen, die sich bisweilen bis zur Ohnmacht steigerten, wechselten mit einem leidlichen Zustand. Die Berücksichtigung des Urines ergab, dass ähnliche Schwankungen im Stoffwechsel denen im Allgemeinbefinden des Kranken parallel liefen. An manchen Tagen wurden nur 300 — 400, an anderen 12 — 1500 ccm. Urin entleert. Seine Farbe wechselte von der hellgelben bis zur rothen; der Farbestoffgehalt von 2 — 18 war jedoch in der Regel vermehrt (Einfluss des Fiebers); das spezifische Gewicht war ein mittleres (1012 — 1023), die Menge der festen Bestandtheile im Durchschnitt weit unter der Norm (18 bis 30), der Harnstoffgehalt war ebenfalls sehr wechselnd, aber im Durchschnitt, trotz des Fiebers, weit unter der Norm (12 — 25 Grms.); daneben enthielt der Urin häufig ein Sediment von harnsauren Salzen. Die grössten Schwankungen zeigte das Chlor, das immer bedeutend vermindert, bisweilen nur spurweise im Urin gefunden wurde (0,1 — 5). Auch die Phosphorsäure und Schwefelsäure waren vermindert. Dieses bedeutende Schwanken im Stoffwechsel des Kranken, auf eine tiefe Zerrüttung seiner Constitution hindeutend, liess in Verbindung mit dem bestehenden Lungenleiden einen raschen Collapsus befürchten. In der That trat dieser sehr plötzlich ein. Nachdem der Kranke sich an einem Abend wohler und munterer als je gefühlt hatte, klagte er in der Nacht auf einmal über grosse Hinfälligkeit und Schwäche und ein rasch sich

verbreitendes Lungenödem machte, allen angewandten Reizmitteln zum Trotz, in wenigen Stunden seinem Leben ein Ende.

6. Ein Mann von 57 Jahren wurde in Folge einer heftigen Erkältung auf einer Reise von einer linkseitigen Pneumonie befallen, die neben Schröpfköpfen von Anfang an mit grossen Dosen Digitalis (Dr. $1/2$ täglich) behandelt wurde. Der Kranke hatte sehr heftiges Fieber; Urin weniger sparsam als sonst in ähnlichen Fällen (auf der Höhe der Krankheit 900, 1000, 1950, 1500, 1350, 1200 ccm.), sehr hoch gestellt, die Farbestoffmenge bedeutend vermehrt (28 — 32), das spez. Gewicht etwa das normale (1018 — 1024), die festen Theile meist unter, bisweilen jedoch auch über der Norm. Der Harnstoff vermehrt (40—60), die Schwefelsäure anfangs vermehrt (3,5 — 4 Grms.), später eher unter der Norm (1,8 — 1,1 — 1,6), Phosphorsäure fast immer vermehrt (4 — 5 — 7 — 8). Das Chlor in den ersten 2 Tagen nur spurweise vorhanden, hob sich allmälig (3 — 4 — 7) und erreichte vom 8. Tage an die Norm. Der Kranke erholte sich trotz seines vorgerückten Alters und trotz dem, dass er früher schon eine Pneumonie durchgemacht hatte, seine Lungen also wahrscheinlich nicht mehr ganz normal waren, sehr rasch und konnte nach 10 Tagen das Hospital geheilt verlassen. Der Fall ist für den Stoffwechsel dadurch besonders interessant, weil er die günstige Wirkung der Digitalis anschaulich macht. Wie bei allen heftigen Fiebern fand auch hier ein gesteigertes Zerfallen der Körperbestandtheile statt, es wurden ungewöhnlich grosse Quantitäten Harnstoff und Harnfarbestoff gebildet und vermehrte Mengen von Phosphorsäure und Schwefelsäure aus ihrem organischen Verbande gelöst. Aber die Urinsecretion war, ohne Zweifel durch den Einfluss der Digitalis, bei diesem Kranken sehr viel reichlicher als sonst in ähnlichen Fällen, dadurch wurden die gebildeten Zersetzungsproducte rasch aus dem Körper geschafft und die Reconvalescenz beschleunigt. Ich bin nicht der Meinung, dass sich die Wirkung der Digitalis in solchen Fällen auf den angedeuteten Effect beschränkt, will aber in diesem Beispiele nur jene Wirkungsweise als eine augenfällige hervorheben.

7. Ein Mann litt an einer chronischen Affection der Leber und des Magens, mit nachweisbaren, aber ihrer Beschaffenheit nach nicht sicher zu diagnosticirenden materiellen Veränderungen. Lange fortdauernde Störungen der Verdauung, so wie heftige Schmerzen, hatten seine Kräfte sehr erschöpft und es handelte sich darum, theils um die Indication für die zunächst anzuwendenden symptomatischen Mittel festzustellen, theils der Prognose wegen, eine nähere Einsicht in den Stoffwechsel des Kranken zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde einige Tage hindurch der Urin des Patienten untersucht, wobei sich als mittlerer Durchschnitt folgende Verhältnisse herausstellten: Die Quantität war ziemlich die normale (1500 ccm.), die Farbe hellgelb, der Farbestoff etwas unter der Norm (3), die Reaction schwach sauer und die freie Säure wesentlich vermindert (0,4). Das spezif. Gewicht etwas unter der Norm (1014) ebenso die festen Bestandtheile (42 Grms.); von den übrigen Bestandtheilen etwas vermindert der Harnstoff (29), die Schwefelsäure (1,4), während die Phosphorsäure (3,3) ziemlich normal war, und das Chlor (10 Grms.) eher die Norm überstieg. Es ergab sich hieraus ein augenblicklich guter Stand der Verdauung (Chlor und PO_5 reichlich), dagegen ein etwas verminderter Umsatz der Proteingewebe (Harnstoff und SO_3 niedrig), und ebenso ein verminderter Stoffwechsel der Blutkörperchen (wenig Farbestoff, bedeutende Verminderung der freien Säure). Der letzte Theil der Diagnose wurde durch das blasse, anämische Aussehen des Kranken unterstützt. Patient bekam in Folge dieser Information kräftige Fleischkost neben tonisirenden Mitteln, wodurch wenigstens für eine Zeit lang seine

Kräfte, sowie sein Lebensmuth gehoben wurden, wenn auch die das Grundübel bildenden materiellen Veränderungen an eine vollständige Heilung nicht denken liessen.

8. Es giebt Fälle, in denen sich eine fieberhafte Steigerung des Stoffwechsels fast nur durch die Beschaffenheit des Urines erkennen lässt. Der Puls ist vollkommen ruhig, die Temperatur der äusseren Körpertheile kaum erhöht, der Appetit wenig vermindert, und doch besteht eine erhöhte Neigung zum Zerfall der Körperbestandtheile und ein Darniederliegen der excretorischen Nierenthätigkeit, ein Zustand, der namentlich dann gefährlich werden kann, wenn er bei bestehendem Leiden eines wichtigen inneren Organes, wie der Lunge, Leber etc., zu Congestionen nach diesem Organe Veranlassung giebt, welche, länger anhaltend, leicht zu materiellen Veränderungen führen oder bereits vorhandene steigern. Der folgende Fall gehört hieher.

Ein sehr kräftiger Mann von 48 Jahren mit breitem, gewölbtem Thorax, kam mit Erscheinungen, welche den Verdacht einer beginnenden Tuberculosis pulmonum erregten. Er hatte seit längerer Zeit Husten mit Auswurf, schwache Dämpfung der Perkussion an der Spitze der rechten Lunge mit unbestimmtem, fast bronchialem Athmen und Rasselgeräuschen an dieser Stelle. Seine Respirationsgrösse war geringer als seiner Körpergrösse entsprach; Körperfülle und Kräfte hatten in den letzten Monaten etwas abgenommen. Sein Puls war jedoch vollkommen ruhig (60—63), der Appetit ziemlich gut (³/₄ Kost mit verschiedenen Extrazusätzen), die Temperatur der Extremitäten nicht erhöht, nur in der Nacht erfolgten bisweilen reichliche Schweisse. Der Urin dagegen bot auffallende Abnormitäten dar: er war sehr vermindert (400—600), fast immer trüb durch ein Sediment von Harnsäure; sehr hochgestellt und der Farbestoff vermehrt (16—24); das spezif. Gewicht sehr hoch (1022—1028), der Harnstoff eher über dem Mittel (28 — 35), das Chlor sehr vermindert (3—5), Phosphorsäure (2,5) und Schwefelsäure (1,6) etwas unter der Norm. Die excretorische Thätigkeit der Nieren war also entschieden vermindert und da gleichzeitig der Zerfall der Körperbestandtheile ein erhöhter war, so wurde das Blut mit reizenden Bestandtheilen überladen. Dazu kam, dass der Kranke früher längere Zeit an einer chronischen Hautkrankheit (wahrscheinlich Psoriasis) gelitten hatte, welche seit einem halben Jahre verschwunden war. Es trafen also hier mehrere Momente zusammen, welche eine übermässige Thätigkeit der Lungen und damit eine Steigerung der in denselben zu vermuthenden Desorganisation bedingen mussten. (Eine genaue Untersuchung liess trotz des langsamen und ruhigen Arterienpulses eine gesteigerte Thätigkeit des rechten Herzventrikels und eine deutliche Verstärkung des 2. Pulmonalarterientones eine Blutüberfüllung der Lungen erkennen: zugleich klagte der Kranke über bedeutende Dyspnoe und Enge auf der Brust.) Es erschien als Hauptaufgabe durch Steigerung der Urinsecretion die Lungen des Kranken von der durch Ueberhäufung des Blutes mit Auswurfsstoffen herbeigeführten Reizung zu befreien. Er bekam leichte Diuretica und blutreinigende Mittel (Infus. Digitalis mit Kali acet.; Thee von herba Jaceae). In dem Maasse als die Urinabsonderung zunahm, fühlte der Kranke seine Brust freier und sein Allgemeinbefinden befriedigender werden, so dass er nach einiger Zeit wesentlich gebessert entlassen werden konnte. Da derselbe jedoch ausserhalb des Spitales eine zweckmässige Lebensart nicht befolgen konnte und wollte, überdies reichlich Spirituosa genoss, machte sein Uebel neue Fortschritte, und er kam nach einem halben Jahre mit ausgebildeter Tuberculosis pulmonum in die Klinik zurück, um dort nach wenigen Tagen zu sterben.

9. Ein Mann von 45 Jahren erkrankte plötzlich mit allen Symptomen eines heftigen fieberhaften Leidens: Frost und Hitze, Mangel an Appetit, blutigen

Urin. Innerhalb $1\frac{1}{2}$ Tagen verbreitete sich eine ödematöse Anschwellung über den ganzen Körper mit Ausnahme des Gesichts. Als der Kranke einige Tage später in die Giessener Klinik gebracht wurde, waren die Erscheinungen noch die angegebenen, nur hatte sich noch heftiges Erbrechen hinzugesellt. Während der ersten 3 Tage seines dortigen Aufenthaltes bot der Urin folgende Erscheinungen dar. Seine Menge war etwas unter der Norm (900—1500 ccm.), seine Farbe intensiv blutroth. Unter dem Microscop enthielt er unversehrte Blutkörperchen in ziemlicher Menge, zahlreiche Eiterkörperchen und sparsame granulirte Harncylinder. Er enthielt eine reichliche Menge Eiweiss. Die Reaction war alkalisch, das spez. Gewicht gering (1010—1012), der Harnstoffgehalt weit unter der Norm (8—20 Grms.), Chlor bedeutend vermindert (1—3), Phosphorsäure etwas (1,3—2,8) und Schwefelsäure (0,5—1,6) beträchtlich vermindert. Der Urin bildete bei längerem Stehen ein schleimiges Sediment, welches durch die Einwirkung seines Ammoniakgehaltes auf die in ihm suspendirten Eiterkörperchen hervorgebracht wurde. Die Perspirationsgrösse des Kranken (Summe der Hautausdünstung und Lungenexhalation) war weit unter der Norm (460—780 Grms. in 24 Stunden), die Körpereinnahmen überwogen die Ausgaben bedeutend, so dass der Kranke in 3 Tagen um 10 Pfund an Körpergewicht zunahm, was natürlich nur von der immer steigenden wassersüchtigen Anschwellung herrührte. Diagnose: Morbus Brightii acutus. Bei der dringenden Gefahr, dass sich unter solchen Verhältnissen rasch Urämie ausbilden möchte, wurden die kräftigsten Mittel versucht, um die Nieren- oder Darmexcretion zu steigern — jedoch ohne Erfolg. Alle innerlich gereichten Mittel (Natrum sulfuricum mit Kali aceticum, Gutti mit Natr. carbon., Ol. Crotonis) wurden vom Kranken wieder erbrochen: Ueberschläge von Decoct. Digitalis, über den ganzen Körper gemacht, blieben ohne Wirkung; Klystiere von Ol. Crotonis in Ol. Lini gelöst, reizten den Mastdarm so heftig, dass von ihrer Anwendung abgestanden werden musste. Die excretorische Thätigkeit der Nieren nahm täglich ab; die Urinmenge fiel von 800 auf 700, 500, 450 ccm. täglich, von einem spez. Gewicht von 1015—1010. Die Harnstoffmenge sank immer mehr (6—8 Grm. täglich), fast ebenso sehr sanken Chlor (0,8—1), Schwefelsäure (0,4—0,6) und Phosphorsäure (1,3—1,7). Es entwickelten sich Symptome von Urämie (Schwindel, Delirien), die sich immer mehr steigerten (Coma vigil, Sopor), und der Kranke erlag, kaum 3 Wochen nach dem Anfang seiner Krankheit. Die Section ergab Bright'sche Veränderung der Nieren im 2. Stadium.

10. Ein Mann von 52 Jahren, von kräftiger Körperconstitution, erkrankte ganz wie der vorige an akutem Morbus Brightii. Unter heftigen Fiebersymptomen erfolgte sehr rasch eine bedeutende ödematöse Anschwellung des gesammten Körpers: der blutigrothe Urin war reich an Eiweiss und zeigte unter dem Microscop neben zahlreichen Blut- und Eiterkörperchen Spuren von Nierenschläuchen. Aber es gelang bei diesem Kranken durch kräftige Diuretica (Pillen von Gutti und Natron carbon., namentlich aber durch Ueberschläge von Digitalisdecoct, welche im grössten Massstabe auf die ganze untere Körperhälfte applicirt wurden), eine reichliche Urinsecretion hervorzurufen. Der Urin (vom 25. Oct. bis 1. Nov.) bot folgende Erscheinungen dar: Menge sehr vermehrt (4800—6800 ccm.), Farbe roth (blutig), Reaction neutral oder alkalisch; spez. Gewicht gering (1003—1005), Harnstoff sehr vermehrt (zwischen 45 und 97 Grms. täglich), auch das Chlor (20—30 Grms.), die Schwefelsäure (4,1—4,7) und namentlich die Phosphorsäure (11—18 Grms.) sehr vermehrt. Unter dieser vermehrten Urinsecretion verlor sich die hydropische Anschwellung vollkommen, die bereits angedeuteten Symptome von Urämie (Unbesinnlichkeit, Somnolenz)

schwanden, und der Kranke fühlte sich sehr wohl. Nach einiger Zeit trat eine neue Exacerbation ein: heftiges Fieber mit Anschwellung der Lippen und phlyktänösem Ausschlag um den Mund, sparsamer, sehr blutiger Urin. Da letzteres Symptom auf eine heftige Reizung der Nieren deutete und beim Mangel aller hydropischen Anschwellung Diuretica nicht mehr indicirt erschienen, so betrachtete ich es jetzt als Hauptaufgabe, reizmildernd auf die Nieren einzuwirken. Es wurde eine Emuls. semin. cannabis mit aq. amygdal. amarar. gegeben und schon nach 2 Tagen erschien der früher tiefblutige Urin fast farblos.

11. Haematurie, bedingt durch aufgelöstes Hämatoglobulin. (Vgl. §. 87). Ein junger Mann von 20 Jahren, früher immer wohl, klagte, dass er sich seit etwa 8 Tagen sehr unwohl fühle. Sein Gesicht war auffallend blass, stellenweise livid, namentlich unter den Augen breite blaurothe Ringe; die Hauttemperatur nicht erhöht, Puls beschleunigt (90 — 100), klein, weich. Neben grosser Müdigkeit und Abgeschlagenheit leichte reissende, ziehende Schmerzen in einem grossen Theile des Körpers, namentlich den Extremitäten. Dabei leichter Catarrh der Respirations- und Digestionsorgane (Mangel an Appetit bei schwach belegter Zunge, mässige Diarrhöe), unbedeutende Vergrösserung der Milz. Er wurde in die Klinik aufgenommen, und vermuthet, dass sich ein Typhus ausbilden werde. Diese Vermuthung gieng jedoch nicht in Erfüllung. Die leichten Fiebererscheinungen nahmen eher ab, als zu, der sehr weiche, häufig doppelschlägige Puls wurde langsamer und voller, die Temperatur überstieg die Norm nicht, hielt sich im Gegentheil meist unter 37° C., das Sensorium blieb vollkommen frei, während die Schwäche des Kranken einen so hohen Grad erreichte, dass er sich kaum aufrichten konnte, und das anämisch-livide Aussehen so auffallend wurde, dass es an einen Cholerakranken im stad. algidum erinnerte. Der Urin, von normaler Menge, war dunkelbraunroth (zwischen 7 und 8 der Farbentabelle), ähnlich, wenn auch nicht ganz so dunkel wie der, den ich früher nach dem Einathmen von Arsenwasserstoff beobachtet hatte (vgl. S. 253). Er enthielt wenigstens 300 Theile Farbestoff. Unter dem Mikroskop liess er keine Blutkörperchen, überhaupt keine körperlichen Theile erkennen. Beim Kochen lieferte er ein sehr reichliches, rothbraunes Coagulum von Hämatoglobulin; das davon Abfiltrirte war schwach hellgelb gefärbt. Im Uebrigen enthielt er die gewöhnlichen Bestandtheile in normaler Menge; nur der Kochsalzgehalt war, wohl in Folge der sparsamen Diät, etwas vermindert. Diese Beschaffenheit des Urines, die sicherlich schon vor der Aufnahme des Kranken vorhanden war (er konnte darüber keine Auskunft geben) hielt gegen 8 Tage an und verlor sich dann allmälig. Sie deutete darauf hin, dass seine Krankheit wesentlich in einer andauernden massenhaften Zersetzung von Blutkörperchen innerhalb des Gefässsystemes bestand, deren Produkte durch den Urin (vielleicht auch zum Theil durch die Galle) entleert wurden und die durch ihre Intensität und längere Dauer eine hochgradige Oligocythämie veranlasste. Die Beschaffenheit des Urines in Verbindung mit der grossen Abgeschlagenheit und den Schmerzen in den Extremitäten liess auch an Skorbut denken, doch fehlte im vorliegenden Falle jede Veränderung des Zahnfleisches, so wie alle Ekchymosen in der Haut und dem Unterhautzellgewebe etc., ebenso jedes ätiologische Moment, das bei Erzeugung von Skorbut eine Rolle hätte spielen können.

Der Kranke bekam Mineralsäuren, anfangs allein, später mit Chinin; in der Reconvalescenzperiode Eisenpräparate. Er erholte sich langsam, aber vollständig.

Ein ursächliches Moment liess sich nicht auffinden.

Einige Monate später erschien ohne nachweisbare Veranlassung ein neuer Anfall von Hämaturie, nur kürzer und weniger intensiv als der frühere. Während desselben hatte der Kranke ebenso wenig als beim ersten Anfall die geringsten Schmerzen in irgend einem Theile des uropoetischen Systemes, und ebenso wenig liess sich ein ursächliches Moment entdecken.

12. Der folgende Fall, wesentlich verschieden vom vorigen und ebenfalls ohne nachweisbare Ursache entstanden, liefert ein Beispiel von Haematuria vesicalis. Friedrich P., Fleischer, 22 Jahre alt, früher nie krank, und von gesunden Eltern abstammend (nur der Vater soll an Hämorrhoiden leiden), erkrankte an einem leichten Gastricismus mit Schwindel und Ohrensausen und wurde desshalb in die Klinik aufgenommen. Er hatte früher nie an Blutungen gelitten, nur einige Jahre vor seiner Erkrankung öfters aus der Nase geblutet. Eine genauere Beobachtung des Kranken ergab, dass sein Urin blutroth gefärbt war und auf nähere Nachforschung ergab sich, dass er an Dysurie litt, einem öfteren unwillkührlichen Drängen und Pressen zum Urinlassen, so dass er fast viertelstündlich zu uriniren gezwungen war. Namentlich der zuletzt ausfliessende Urin war immer stark blutig gefärbt. Die Untersuchung des Orificium urethrae ergab keine Abnormität, auch der hintere Theil der Harnröhre war gegen Druck nicht empfindlich, und ebenso wenig ergab die per anum vorgenommene Tonobirung der Prostata und Harnblase etwas Abnormes. Der deutlich blutig gefärbte Urin setzte bei längerem Stehen ein sparsames dunkelrothes Sediment ab, welches sich beim Umschütteln wieder vertheilte und nur aus Blutkörperchen ohne beigemischte Eiterkörperchen bestand. Wurde der Urin filtrirt, so erschien das Filtrat vollkommen blutfrei, hellgelb gefärbt, während auf dem Filtrum ein dunkelrother Niederschlag von Blutkörperchen zurückblieb. Der Urin enthielt also nur unversehrte Blutkörperchen, und kein aufgelöstes Blutroth. Die Blutkörperchen stammten ohne Zweifel aus der Harnblase und die Ursache ihres Ueberganges in den Urin war wahrscheinlich eine congestive Hyperämie der Blasenschleimhaut, die sich bis zur Gefässzerreissung gesteigert hatte.

Die Therapie beschränkte sich auf die Darreichung von Hanfsaamenthee mit Aq. amygd. amar., wobei sich das Befinden des Kranken so besserte, dass nach einigen Tagen die Dysurie sich verlor, und der Blutgehalt des Urines allmälig verschwand.

13. Der folgende Fall ist dadurch interessant, dass er eine Haematurie auf's Täuschendste simulirte, deren Nichtvorhandensein erst durch das Mikroskop erkannt wurde.

Ein alter Herr von 72 Jahren hatte seit etwa 5 Jahren ein Blasenleiden, das sich hauptsächlich dadurch äusserte, dass der sonst gesunde und für sein Alter sehr rüstige Kranke von Zeit zu Zeit, nach Anstrengungen, längerem Gehen etc. unter leichten Schmerzen in der Blasengegend mit dem Urin etwas Blut entleerte. Gleichzeitiger zeitweiser Abgang von Harngries hatte die Vermuthung erregt, dass ein Blasenstein zugegen sein möchte. Er hatte desshalb verschiedene Aerzte consultirt und war mehrmals untersucht worden, ohne dass es gelungen war, einen Blasenstein aufzufinden. Die Meisten hatten sein Leiden für Blasenhämorrhoiden erklärt und der Kranke hatte in Folge dieser Diagnose Kissingen und Karlsbad ohne wesentlichen Nutzen gebraucht. Er hatte nie Blut mit dem Stuhl verloren, die Untersuchung ergab keine Spur von Hämorrhoidalknoten, keine Vergrösserung der Prostata. Sein Allgemeinbefinden war gut, seine Arterien nicht rigid.

Der Urin des Kranken war sehr stark sauer und deponirte grosse krystallinische Massen von Harnsäure. Er zeigte ausserdem ein sehr reichliches schmutzigrothes (zimmtfarbiges) Sediment, in welchem grössere Flocken schwammen, und das sich ziemlich rasch absetzte. Im Urin vertheilt, gab es demselben allerdings das Ansehen, als ob Blut beigemischt wäre und war auch von dem Kranken und seinen verschiedenen Aerzten bisher für Blut gehalten worden. Unter dem Mikroskop erschienen zahlreiche zellige Gebilde, die auf den ersten Blick Blutkörperchen zu sein schienen, sich aber bei genauerer Untersuchung wesentlich davon unterschieden. Sie waren rund, röthlich gefärbt wie die Blutkörperchen, aber etwas grösser ($^1/_{300}$ — $^1/_{2}$ $_0$''' Dchm.), enthielten ein deutliches Kernkörperchen und wurden durch Essigsäure nicht verändert (s. Tafel III. Fig. 6 D. a. a.). Neben ihnen fanden sich noch andere grössere und kleinere, unregelmässige, zum Theil geschwänzte Zellen, meist mit aufsitzendem Kern (Fig. 6 D. bbh), theils einzeln, theils (in den schon mit unbewaffnetem Auge sichtharen Flocken) zu fadigen Aggregaten verbunden, aber ohne alle Spur einer faserigen Grundmembran. Ausserdem enthielt das Urinsediment normale Eiterkörperchen, welche nach Behandlung mit Essigsäure die gewöhnlichen Kerne zeigten.

Aus diesem Befunde wurde die Diagnose vorläufig gestellt auf fungöse Excrescenzen (Epitelioma) der Harnblase, mit Neigung zu saurem Urin und zur Ausscheidung von Harnsäure, und es wurde verordnet: regelmässiger Gebrauch von Fachinger Wasser und Hanfsaamenthee mit Kali aceticum und Aq. Laurocerasi. Unter dieser Behandlung besserte sich das Befinden des Kranken wesentlich. Mehrere Monate lang war der Urin nicht mehr blutig gefärbt und enthielt statt der Zellen des Epitelioma nur noch einzelne Eiterkörperchen und sparsame fadige Schleimgerinnsel. Die Beschwerden des Kranken reduzirten sich auf zeitweise Schmerzen in der glans penis und nur die jedesmalige Entleerung der letzten Urinportionen forderte einige Anstrengung.

Möchten die vorstehenden Beispiele dazu beitragen, einen oder den anderen Fachgenossen zu überzeugen, dass auch für den praktischen Arzt eine Berücksichtigung der Verhältnisse des Stoffwechsels bei Kranken Vortheile gewährt und dass ein Eingehen in diese Verhältnisse nicht so unüberwindliche Schwierigkeiten darbietet, als Viele zu glauben scheinen! Aber schliesslich kann ich nicht unterlassen, den dringenden Wunsch beizufügen, dass diejenigen Aerzte, welche es unternehmen, den hier angedeuteten Weg zu betreten, sich an das Zugängliche halten und nicht durch kühne Hypothesen oder unbegründete Vermuthungen in ein Gebiet hinübergreifen möchten, welches bis jetzt noch unserem Wissen verschlossen ist. Ein solches Verfahren würde nicht nur dazu dienen, den Kranken, die sich ihrer Sorge anvertrauen, zu schaden — es würde auch dahin führen, den Werth dieser gewiss wohlberechtigten Richtung der wissenschaftlichen Medicin, welche sich die Aufgabe stellt, neben Berücksichtigung aller übrigen Verhältnisse auch den Chemismus des Stoffwechsels in Krankheiten zu beachten, in den Augen der einsichtsvollen Fachgenossen sowohl als des Publikums herabzusetzen.

Anhang.

Anleitung zur Untersuchung der Harnsteine und übrigen Harnconcretionen.

§. 121.

Unter Harnconcretionen versteht man Ablagerungen aus dem Urin innerhalb der Harnwege (Nieren, Harnleiter, Harnblase, Harnröhre). Sie sind bald klein, wie Sandkörner, so dass sie ohne grosse Beschwerden mit dem Urine ausgeleert werden können, und sind dann meist sehr zahlreich und in der Regel krystallinisch (Harnsand, Harngries). Bald sind sie grösser, von der Grösse einer Erbse, bis zu der eines Apfels, jedenfalls so gross, dass sie nicht mehr oder nur ausnahmsweise mit dem Urin ausgeleert werden können, sondern in den Nierenkelchen, Nierenbecken, oder in der Harnblase zurückgehalten werden, und dort durch ihre mechanische Wirkung Reizung, Schmerzen, Blutung, Entzündung etc. hervorrufen, wohl auch in den Ureteren und der Harnröhre stecken bleiben und diese verstopfen, reizen, verwunden (eigentliche Harnsteine).

Die meisten dieser Harnconcretionen entstehen aus Urinsedimenten, welche sich bereits innerhalb der Harnwege ausgeschieden haben und, statt sogleich ausgeleert zu werden, aus irgend einem Grunde in denselben zurückgehalten werden, zu grösseren Massen zusammenbacken, oder sich an einen fremden Körper, der irgendwie in die Harnwege gelangt ist, anlegen und denselben inkrustiren. Auf dieselbe Weise können auch bereits vorhandene Harnconcretionen wachsen, indem sich immer neue Schichten von Harnsedimenten an sie ansetzen, und sie, bald rascher, bald langsamer, vergrössern.

Da zwischen Harngries und den gewöhnlichen Harnsedimenten, aus welchen sich derselbe bildet, sehr häufig Uebergänge vorkommen, und ebenso zwischen Harngries und kleineren Harnsteinen sich keine strenge Grenze ziehen lässt, so ist die Unterscheidung dieser verschiedenen Formen in vielen Fällen eine ziemlich willkürliche und von keiner grossen praktischen Wichtigkeit.

Wegen der unangenehmen, ja nicht selten gefährlichen Folgen, welche eine vorhandene Harnconcretion nach sich zieht, ist natürlich der Nachweis derselben für den Arzt von hoher Wichtigkeit. Die Art, wie derselbe geführt werden muss, zu schildern, ist Aufgabe der speciellen Pathologie und Diagnostik. Aber auch die Kenntniss der chemischen Zusammensetzung einer Harncon-

cretion hat für den Arzt nicht blos ein wissenschaftliches, sondern auch ein praktisches Interesse, weil sie allein die Mittel an die Hand geben kann, die fernere Bildung von Harngries, der die Harnwege mechanisch reizt, oder die noch gefährlichere Bildung eines Harnsteines oder endlich das fernere Wachsthum eines bereits gebildeten Harnsteines durch eine zweckmässige medicinische Behandlung zu verhindern, wenn man auch dabei ganz absehen will von den bis jetzt allerdings ziemlich erfolglosen Versuchen, die Harnconcretionen innerhalb der Harnwege durch chemische Mittel aufzulösen, Versuche, welche als erste wesentliche Grundbedingung eine genaue Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des Harnsteines voraussetzen, den man auflösen will. Selbst die chemische Untersuchung solcher Harnsteine, welche durch eine Operation (Steinschnitt oder Steinzertrümmerung) entfernt wurden, gewinnt neben dem wissenschaftlichen Interesse nicht selten dadurch auch ein praktisches, dass sie die Mittel an die Hand giebt, um durch passende innere Behandlung die Bildung neuer Harnconcretionen von derselben Zusammensetzung bei den Operirten zu verhüten.

Die chemischen Bestandtheile der Harnsteine sind im Wesentlichen dieselben, welche bereits früher als Harnsedimente betrachtet wurden, nämlich

Harnsäure und harnsaure Salze,
Harnige Säure (Xanthin),
Cystin,
Oxalsaurer Kalk,
Kohlensaurer Kalk,
Phosphorsaurer Kalk,
Phosphorsaure Ammoniakmagnesia,
Proteinverbindungen (Faserstoff, Schleim)
Urostealith,

denen als vorwiegenden Bestandtheilen bisweilen noch kleine Quantitäten anderer Stoffe (Kieselerde, Thonerde etc.) beigemischt sind.

Manche Harnconcretionen bestehen in der Hauptsache nur aus einem dieser Bestandtheile, andere sind aus mehreren gemischt, und zwar entweder so, dass mehrere Bestandtheile untereinandergemengt sind, oder so, dass verschiedene Bestandtheile verschiedene Schichten bilden.

Da die Eigenschaften und die Erkennungsweise der meisten dieser Substanzen bereits früher beschrieben wurden, so wird es hier genügen, den allgemeinen Gang anzudeuten, den man bei der Analyse solcher Concretionen einschlagen muss, und wegen des Specielleren auf frühere §§. zu verweisen.

Hat man es mit Harngries zu thun, so wird es meist zweckmässig sein, denselben einer vorläufigen microscopischen Unter-

suchung zu unterwerfen, da häufig schon aus der Form seiner Krystalle etc. seine chemische Constitution erkannt werden kann. Zur chemischen Untersuchung bereitet man ihn in der Weise vor, dass man die Körnchen möglichst isolirt, von anhängenden Verunreinigungen, wie Blut, Eiter, befreit und mit destillirtem Wasser abspült. Sind die Körnchen grösser, so verwandelt man sie in ein feines Pulver.

Hat man es mit Harnsteinen zu thun, so muss man sich erinnern, dass dieselben nicht selten aus mehreren Schichten von verschiedener chemischer Zusammensetzung bestehen. Man muss sie daher zersägen oder noch besser zerschlagen, und von jeder Schichte, die sich schon beim Anblicke als von den übrigen verschieden zeigt, etwas pulvern und der chemischen Untersuchung unterwerfen. Auch hier ist es zweckmässig, vor der Untersuchung das Pulver mit destillirtem Wasser abzuwaschen, um infiltrirte, nicht zur Zusammensetzung des Steines gehörige Harnbestandtheile zu entfernen.

Will man bei der Analyse möglichst sicher gehen, und dieser Weg ist namentlich Ungeübteren anzurathen, so beginnt man am besten damit, dass man etwas von der gepulverten Concretion auf einem Platinbleche über der Spirituslampe glüht. Verbrennt die Substanz dabei vollständig oder mit Hinterlassung eines höchst unbedeutenden Rückstandes, so kann die Concretion bestehen aus

Harnsäure oder harnsaurem Ammoniak.
Xanthin.
Cystin.
Proteinsubstanz.
Urostealith.

Um weiter zu bestimmen, aus welcher der genannten Substanzen die Concretion besteht, verfährt man folgendermaassen:

Man prüfe zuerst auf Harnsäure. Erhält man durch Behandeln des Pulvers mit Salpetersäure und Ammoniak nach S. 24 8 und S. 25 a eine deutliche Murexidreaction, so besteht die Concretion aus Harnsäure oder harnsaurem Ammoniak. Beide unterscheidet man dadurch, dass sich die Harnsäure in kochendem Wasser nur sehr wenig, das harnsaure Ammoniak viel leichter und in grösserer Menge löst. Beim Erkalten dieser Lösung schlägt es sich wieder nieder und entwickelt mit Kalilauge Ammoniak (vgl. S. 103).

Steine aus Harnsäure sind verhältnissmässig sehr häufig und können eine bedeutende Grösse erreichen. Sie sind meist gefärbt (gelblich, röthlich, rothbraun), selten weiss, haben meist eine glatte Oberfläche und besitzen eine ziemliche Härte.

Steine aus harnsaurem Ammoniak sind selten und meist nur

klein, von hellerer (weisslicher oder lehmgelber) Farbe und mehr erdiger Beschaffenheit.

Erhält man keine Murexidreaction, so kann die verbrennliche Harnconcretion bestehen aus

Xanthin (harnige Säure). Diese Substanz löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwicklung und nach dem Verdunsten der Lösung bleibt ein Rückstand von lebhaft citronengelber Farbe, der durch Ammoniak nicht geröthet, wohl aber von kaustischem Kali mit tiefrothgelber Farbe aufgelöst wird. Da auch das in neuerer Zeit entdeckte Guanin, welches aber bis jetzt noch nicht als Bestandtheil von Harnconcretionen nachgewiesen wurde, eine ähnliche Reaction giebt (vergl. §. 31), so ist jedenfalls Vorsicht nöthig, ehe man eine Harnconcretion als aus Xanthin bestehend erklärt.

Steine aus Xanthin sind sehr selten und bis jetzt nur in wenigen Exemplaren gefunden. Sie haben eine hellbraune (weissliche bis zimmetbraune) Farbe, sind ziemlich hart, bekommen durch Reiben Wachsglanz und bestehen meist aus concentrischen, leicht ablösbaren amorphen Schichten.

Steine aus Cystin sind ebenfalls ziemlich selten; von mattgelber Farbe, glatter Oberfläche, auf dem Bruche krystallinisch mit Wachs- oder Fettglanz. Sie sind ziemlich weich, lassen sich leicht schaben und ihr Pulver fühlt sich an wie Seifenpulver.

Chemisch erkennt man das Cystin an folgenden Eigenschaften: Es löst sich in kaustischem Ammoniak und krystallisirt beim langsamen Verdunsten aus dieser Lösung in sehr charakteristischen Krystallen, welche regelmässige sechseitige Tafeln bilden. Es löst sich ferner in Mineralsäuren und krystallisirt beim langsamen Verdunsten einer salzsauren Lösung in Gruppen von divergirenden, radienförmig gestellten Nadeln. Es enthält eine bedeutende Menge Schwefel. Wird daher eine cystinhaltige Harnconcretion in Kalilauge gelöst, dann nach Zusatz einer kleinen Menge einer Lösung von essigsaurem Blei gekocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, welcher der Mischung das Aussehen von Tinte giebt (vgl. §. 40).

Steine aus Proteinsubstanzen (entstanden aus Faserstoff oder Blutcoagulis) sind ebenfalls sehr selten. Sie zeigen keine Spur von Krystallisation, verbreiten beim Verbrennen den Geruch von verbrennendem Horn, sind in Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, löslich in Kalilauge und aus dieser Lösung durch Säuren fällbar, in Essigsäure quellen sie auf und sind in kochender Salpetersäure löslich.

Steine aus Urostealith sind ebenfalls sehr selten und wurden bis jetzt nur von Heller beobachtet. Sie sind im frischen Zustande weich, elastisch, dem Kautschuk ähnlich. Beim Trock-



nen verkleinern sie sie sich, werden spröde, lichtbraun bis schwarz, sind ziemlich hart, werden aber in der Wärme weicher. Beim Erhitzen schmelzen sie, ohne zu zerfliessen, blähen sich auf und entwickeln einen sehr starken Geruch, der an den Geruch einer Mischung von Schellack und Benzoe erinnert.

In Wasser gekocht werden sie weich, ohne sich zu lösen. In Aether lösen sie sich leicht; das beim Verdampfen der aetherischen Lösung zurückbleibende amorphe Urostealith färbt sich bei weiterem Erwärmen violett. In Aetzkali lösen sie sich in der Wärme leicht und werden dabei verseift. In Salpetersäure lösen sie sich unter schwacher Gasentwicklung ohne Färbung: der Rückstand wird durch Alkalien dunkelgelb.

II. Erscheint die Concretion unverbrennlich oder hinterlässt sie nach dem Glühen einen bedeutenden Rückstand, so kann sie bestehen aus

harnsauren Salzen mit fixer Basis (Natron, Magnesia, Kalk),
oxalsaurem Kalk,
kohlensaurem Kalk,
phosphorsaurem Kalk,
phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

Harnsaures Natron, harnsaurer Kalk und harnsaure Magnesia kommen nicht leicht als alleinige Bestandtheile eines Harnsteines vor, wohl aber sind sie bisweilen in grösserer oder geringerer Menge in Harnsteinen enthalten, welche der Hauptmasse nach aus andern Bestandtheilen bestehen, so namentlich in Steinen aus Harnsäure und solchen aus harnsaurem Ammoniak.

Um zu erfahren, ob ein solcher Stein an dergleichen Basen gebundene Harnsäure enthält, kocht man das Pulver mit destillirtem Wasser und filtrirt heiss. Die harnsauren Salze, in warmem Wasser leichter lösslich als die Harnsäure, gehen in das Filtrat über. Dieses wird abgedampft, dann geglüht. Der übrigbleibende Rückstand enthält die fixen Basen. Färbt derselbe nach dem Glühen befeuchtetes Curcumapapier braun, so kann man daraus schliessen, dass er Kali oder Natron enthält — letzteres erkennt man noch speciell an der gelben Färbung, welche der Rückstand der Löthrohrflamme ertheilt. Magnesia und Kalk bleiben, wenn man nicht zu stark geglüht hat, als kohlensaure zurück, sie lösen sich daher nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren. Setzt man zu dieser Lösung phosphorsaures Natron und Ammoniak, so werden sie als phosphorsaure Ammoniakmagnesia und phosphorsaurer Kalk gefällt. Beide Substanzen können dann auf die weiter unten zu beschreibende Weise von einander getrennt werden.

Oxalsaurer Kalk schwärzt sich beim Glühen durch Verbrennen der organischen Substanz, brennt aber bei fortgesetztem

Glühen leicht weiss, ohne zu schmelzen. Durch starkes Glühen entsteht Aetzkalk, welcher ein mit Wasser befeuchtetes Curcumapapier braun färbt. Bei mässigem Glühen bildet sich nur kohlensaurer Kalk, der sich in Salzsäure unter Aufbrausen löst. Neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak, so entsteht dadurch allein kein Niederschlag, wohl aber, wenn man nun Oxalsäure zusetzt; es wird dann wieder oxalsaurer Kalk gefällt, der unter dem Mikroscop die charakteristische Krystallform zeigt (s. §. 38. B). Der oxalsaure Kalk löst sich nicht in kochendem Wasser, nicht in Kalilauge; er löst sich in Salzsäure, jedoch ohne Aufbrausen.

Steine aus oxalsaurem Kalk sind ziemlich häufig, namentlich bei Kindern. Sie sind entweder klein, blass gefärbt und glatt — Hanfsaamensteine — oder sie sind grösser, von rauher Oberfläche, höckerig, warzig, meist an ihrer Oberfläche dunkel, bräunlich, selbst schwärzlich gefärbt — Maulbeersteine. Diese letzteren reizen durch ihre rauhe Oberfläche meist die Harnwege sehr stark und geben daher zu bedeutenden Beschwerden (Entzündung, Blutung) Veranlassung.

Steine, in welchen kohlensaurer Kalk den alleinigen, oder auch nur den Hauptbestandtheil bildet, sind ziemlich selten. Sie finden sich dann meist in grösserer Anzahl bei demselben Individuum, haben eine weissgraue Farbe (selten eine dunklere, gelbliche, bräunliche) und zeigen meist eine erdige, kreideähnliche Beschaffenheit. Häufiger tritt kohlensaurer Kalk als untergeordneter Bestandtheil anderer Steine auf, gemischt mit oxalsaurem Kalk oder phosphorsauren Erden.

Steine aus kohlensaurem Kalk schwärzen sich beim Glühen, da sie meist einen bedeutenden Antheil organischer Substanz (Schleim) enthalten, brennen sich aber leicht weiss und sind unschmelzbar. Der geglühte Rückstand zeigt ganz dieselben Eigenschaften, wie der der Steine aus oxalsaurem Kalk, er ist entweder kohlensaurer Kalk geblieben oder hat sich nach starkem Glühen in kaustischen Kalk umgewandelt.

Zur leichten Erkennung dieser Steine dient ihre sehr charakteristische Eigenschaft, sich in Salzsäure unter Aufbrausen zu lösen.

Phosphorsaure Ammoniakmagnesia und (basisch) phosphorsaurer Kalk kommen gewöhnlich mit einander gemischt als Bestandtheile derselben Harnconcretionen vor. Solche Steine aus phosphorsauren Erden setzen voraus, dass der Urin längere Zeit durch Harnstoffzersetzung innerhalb der Harnwege eine ammoniakalische Beschaffenheit habe. Sie können eine bedeutende Grösse erreichen, haben meist eine weissliche Farbe, und sind bald mehr weich, porös, kreidig, wenn die phosphorsaure Ammo-

niakmagnesia, bald dichter und härter, wenn das Kalkphosphat vorwiegt.

Chemisch sind sie folgendermassen charakterisirt:

Sie verbrennen nicht beim Glühen, sondern schmelzen zu einer weissen, emailähnlichen Masse, weshalb man sie auch schmelzbare Harnsteine genannt hat. Auch nach starkem Glühen reagiren sie nie alkalisch, wodurch sie sich von den Steinen aus oxalsaurem Kalk und aus kohlensaurem Kalk unterscheiden. Sie lösen sich in Salzsäure ohne Aufbrausen, sowohl vor als nach dem Glühen, und die salzsaure Lösung des geglühten Pulvers wird durch Ammoniak gefällt.

Um die beiden Bestandtheile, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniakmagnesia von einander zu trennen, verfahre man folgendermaassen: Man löse das geglühte Pulver in verdünnter Salzsäure, und filtrire. Dem Filtrat setze man so viel Ammoniak zu, dass noch eine ganz schwach saure Reaction übrig bleibt, oder neutralisire vollständig mit Ammoniak, bis eine Trübung erscheint und löse diese wieder durch einige Tropfen Essigsäure. Setzt man nun oxalsaures Ammoniak zu, so wird nur der Kalk als oxalsaurer gefällt, während die phosphorsaure Ammoniakmagnesia gelöst bleibt und nach Abfiltriren des Kalkniederschlages durch Uebersättigung mit Ammoniak für sich erhalten werden kann.

In sehr seltenen Fällen kommen Harnsteine aus neutralem phosphorsaurem Kalk vor. Sie gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den aus Erdphosphaten bestehenden, unterscheiden sich aber dadurch, dass sie keine Magnesia enthalten, dass also ihre salzsaure Lösung nach dem Ausfällen des Kalkes mit oxalsaurem Ammoniak bei Uebersättigung mit kaustischem Ammoniak keinen weiteren Niederschlag giebt.

Nicht immer zeigen jedoch die Harnsteine eine so einfache Zusammensetzung, wie die bis jetzt betrachteten. Bisweilen enthalten sie gleichzeitig mehrere Bestandtheile. So giebt es Harnsteine, die aus einem Gemenge von Harnsäure und harnsauren Salzen mit phosphorsauren Erdsalzen bestehen; andere, die aus oxalsaurem Kalk und Phosphaten gemischt sind. Ja man hat Steine gefunden, die gleichzeitig Harnsäure, harnsaures Ammoniak, oxalsauren Kalk, phosphorsauren Kalk, kohlensauren Kalk und phosphorsaure Ammoniakmagnesia, also sechs verschiedene Bestandtheile, enthielten. Diese verschiedenen Bestandtheile sind bald innig mit einander gemengt, bald in verschiedenen Schichten auf einander abgelagert, die offenbar zu verschiedenen Zeiten entstanden sind. Dies erklärt sich daraus, dass bei demselben Kranken zu verschiedenen Zeiten verschiedene Urinsedimente innerhalb der Harnwege auftreten, welche sich an einen vorhandenen Stein ansetzen und ihn ver-

grössern. So entstehen abwechselnde Schichten von Harnsäure und harnsauren Salzen, wenn bei fortdauernder harnsaurer Diathese der Urin bald stark sauer ist, so dass die harnsauren Salze zersetzt werden und sich Harnsäure abscheidet, bald dagegen weniger sauer oder neutral, so dass sich unzersetzte harnsaure Salze auf den Stein niederschlagen. Wenn harnsaure Diathese mit oxalsaurer wechselt, so bilden sich abwechselnde Schichten von Harnsäure und oxalsaurem Kalk. Die sehr häufigen Harnsteine aus abwechselnden Schichten von Harnsäure oder oxalsaurem Kalk und phosphorsauren Erden entstehen dann, wenn die harnsaure oder oxalsaure Diathese periodisch zurücktritt und in der Zwischenzeit der Urin durch Harnstoffzersetzung ammonikalisch wird, wozu der durch den Reiz des Steines reichlich abgesonderte Schleim, dann die bisweilen vorkommende Zurückhaltung des Urines durch Verstopfung der Harnröhre oder des Ausführungsganges der Blase beiträgt. Die abwechselnden Schichten aus Harnsäure und phosphorsaurem Kalk an einem Steine werden bisweilen künstlich durch Medicamente hervorgerufen, wenn der Kranke Alkalien bekommt, um der harnsauren Diathese entgegenzuwirken. Indem diese den Urin alkalisch machen, veranlassen sie ein Sediment von phosphorsaurem Kalk, welches sich an den Stein ansetzt.

Die meisten Harnsteine haben einen Kern, der bisweilen ein fremder Körper ist, an den sich die Harnsedimente ansetzen und ihn inkrustiren. Jeder fremde Körper, der irgendwie von Aussen in die Harnwege gelangt ist, oder sich im Innern derselben gebildet hat, wie Faserstoff- und Blutcoagula, Schleimklumpen, kann so zum Kern eines Harnsteines werden. Aber auch zurückgehaltener Harngries kann den Kern eines Steines bilden. Im letzteren Falle hat bisweilen der Kern eine andere chemische Zusammensetzung, als der übrige Stein, wenn während der Bildung des letzteren die Beschaffenheit der Harnsedimente sich ändert. Bisweilen kommt es vor, dass der Stein statt eines Kernes eine Höhlung in seinem Innern zeigt: in diesem Falle bestand der Kern aus Schleim, der später vertrocknete. In seltenen Fällen beobachtet man, dass der Kern im Steine klappert, was auf ähnliche Weise durch Vertrocknen von Schleim zu erklären ist. Bisweilen entsteht der Stein aus Gries oder mehreren kleinen Steinchen, die durch einen Kitt vereinigt sind, welcher bald die chemische Beschaffenheit der Steinchen, bald eine davon abweichende besitzt. Alle diese Umstände müssen berücksichtigt werden, wenn es gilt, die chemische Constitution einer Harnconcretion zu ermitteln, und daraus Schlüsse auf den wahrscheinlichen Vorgang bei ihrer Bildung zu ziehen.

Auch falsche Harnconcretionen kommen vor, und deren Erkennung ist für den praktischen Arzt besonders dann wichtig,

wenn ein hypochondrischer Patient durch solche auf die quälende Idee gebracht wird, dass er an Stein oder Gries leide. So geschieht es bisweilen, dass Sand oder kleine Steinchen, die zufällig in das Nachtgeschirr gekommen oder beim Ausscheuern in demselben zurückgeblieben sind, für Harnconcretionen gehalten werden. Sie bestehen meist aus Silikaten, und lassen sich meist schon durch ihr Aussehen und physikalisches Verhalten (grössere Härte) von Harnconcretionen unterscheiden, nöthigenfalls durch eine chemische Untersuchung, indem theils die charakteristischen Eigenschaften der die Harnsteine bildenden Substanzen an ihnen vermisst werden, theils eine Analyse (Glühen mit kohlensaurem Natronkali und weitere Behandlung nach §. 17) in ihnen in der Regel eine beträchtliche Menge Kieselsäure nachweist, welche in eigentlichen Harnconcretionen nicht, oder höchstens spurweise vorkommt.

Anhang.

Bezugsquellen und Preisverzeichnisse der zur Harnanalyse nöthigen Gegenstände *).

Titrirte Lösungen.

1. Von *L. Kugler* in Offenbach a. M.:

Gegenstand	pr. Pfd.	pr. 10 Pfd.	à
Salpetersaures Quecksilber zur Kochsalzbestimmung 1 ccm. = 10 mgr. Cl Na.	pr. Pfd. 1 fl.	pr. 10 Pfd.	à 48 kr.
Salpetersaures Quecksilber zur Harnstoffbestimmung 1 ccm. = 10 mgr. Harnstoff	„ 1 „	„ 10 „	„ 48 „
Salpetersaures Silber 1 ccm. = 10 mgr. Kochsalz	„ 3 „	„ 10 „	„ 2½ fl.
Chlorbaryum 1 ccm. = 10 mgr. SO_3	„ 24 kr.	„ 10 „	„ 20 kr.
Chlornatrium 1 ccm. = 1 mgr. Silber	„ 24 „	„ 10 „	„ 20 „
Alkalische Kupferlösung 1 ccm. = 5 mgr. Traubenzucker	pr. Pfd. 1 fl. 24 kr.	pr. 10 Pfd.	1 fl. 12 kr.
Phosphorsaures Natron 1 ccm. = 10 mgr. PO_5	pr. Pfd. 40 kr.	pr. 10 Pfd.	à 30 kr.
Oxalsäure 1 ccm. = 10 mgr, $\bar{O} + 3$ aq.	„ 30 „	„ 10 „	„ 20 „
Uebermangansaures Kali 1 ccm. wird genau durch 10 mgr. Oxalsäure entfärbt)	pr. Pfd. 1 fl. 30 kr.	pr. 10 Pfd.	à 1 fl. 18 kr
Uebermangansaures Kali 1 ccm. = 2,800 = 1 Aeq. Eisen	pr. Pfd. 2 fl.	pr. 10 Pfd.	à 1 fl. 48 kr.
Eisenchlorid 1 ccm. = 10 mgr. PO_5	„ 40 kr.	pr. 10 Pfd.	à 30 „
Schwefelsäure zur alkalimetrischen Prüfung	„ 20 „	„ 10 „	„ 18 „

Es werden auch Lösungen für andere Zwecke nach Vorschrift und Angabe auf Verlangen baldig hergestellt.

---

*) Da Manche, welche Harnanalysen anzustellen wünschen, in Verlegenheit sein werden, von woher sie sich die dazu nöthigen Gegenstände verschaffen können, so theilen wir im Folgenden einige Bezugsquellen, nebst Angabe der Preise mit. Die Preisverzeichnisse, welche uns unmittelbar von den oben genannten Herrn mitgetheilt wurden, verstehen sich natürlich ohne Verbindlichkeit.

2. Von Apotheker *H. Hannes* in Wesel, (excl. Glas; frei ab Wesel.)

		Sgr.	Pf.
Salpetersaure Quecksilberoxydlösung zur Kochsalzbestimmung nach *Liebig* (1 CC. = 10 Mgrm. NaCl.) .	1 Pf. à	10	—
Salpetersaure Quecksilberoxydlösung zur Harnstoffbestimmung nach *Liebig*)1 CC. = 10 Mgrm. Ur.) . .	1 Pf. à	15	—
Barytmischung (1 Vol. salpetersaure Barytlösung u. 2 Vol. Barytwasser)	1 Pf. à	7	6
Eisenchloridlösung zur Phosphorsäurebestimmung, (1 CC. = 10 Mgrm. Phosphorsäure	1 Pf. à	7	6
Mischung von essigsaurem Natron und Essigsäure	„ „	10	—
Oxalsäurelösung zur Bestimmung des Säuregrades (1 CC. = 10 Mgr. $\bar{O}$.	1 Pf. à	5	—
Aetznatronlauge hierzu (1 CC. = 10 Mgrm. $\bar{O}$.) .	„ „	4	—
Chlorbaryumlösung zur Schwefelsäurebestimmung (1 CC. = 10 Mgr. SO^3)	1 Pf. à	6	—
Verdünntere Chlorbaryumlösung (1 CC. = 1 Mgr. SO_3	„ „	5	—
Alkalische Kupferlösung zur Zuckerbestimmung nach *Fehling* (10 CC. = 0,050 Grm. Harnzucker) . . .	1 Pf. à	20	—
Salzsäure zur Bestimmung des Kalks	„ „	6	—
Aetznatronlauge hierzu	„ „	4	—
Schwefelsäure zur Ammoniakbestimmung	„ „	5	—
Natronlauge hierzu	„ „	4	—
Verdünnte Chamäleonlösung zur Eisenbestimmung	„ „	4	—
Lösung von reinem Ferrocyankalium, zur Titrirung der Chamäleonlösung	pr. Pf. à	4	6
		Thlr.	Sgr.
Reiner Harnstoff	pr. Unze	2	10

Salpetersaures Silberoxyd
Jod
Jodkalium
Doppelt chromsaures Kali
Reine Säuren
etc. werden billigst abgegeben.

Bei Abnahme von 10 Pfund einer Lösung werden 20% Rabatt bewilligt.

Auch alle übrigen, zum Titrirverfahren nöthigen, Lösungen werden zu mässigen Preisen abgegeben. — Die Versendung erfolgt in versiegelten, und mit Namensunterschrift versehenen Flaschen.

Preis-Verzeichniss

von Apparaten, welche zu Maasanalysen, sowie zur chemischen Untersuchung des Harns angewendet,

und von

J. H. Niemann in Alfeld (Königreich Hannover).

geliefert werden.

	Rthlr.	Sgr.
Quetschhahnbürette, mit Cautchuerohr und Quetschhahn:		
von 100 CC. Inhalt, in $\frac{1}{5}$ CC. getheilt	1	15
Dieselbe von 60 — 70 CC. Inhalt, in $\frac{1}{5}$ getheilt	1	$7\frac{1}{2}$
Dieselbe von 40 — 50 CC. Inhalt, in $\frac{1}{5}$ getheilt	1	—
Dieselbe von 30 in $\frac{1}{10}$ CC. getheilt	1	—
Abänderungen nach Vorschrift, billigst berechnet.		
Chamäleons- oder Fussbürette von 50 CC Inh. in $\frac{1}{5}$ getheilt	1	5
Hand- oder Messpipetten, graduirt von 50 CC. Inh., in $\frac{1}{2}$ getheilt	—	$17\frac{1}{2}$
Dergleichen von 20 CC. in $\frac{1}{5}$ getheilt	—	15
Dergleichen von 10 CC in $\frac{1}{10}$ getheilt	—	$12\frac{1}{2}$
Dergleichen von 5 CC. in $\frac{1}{10}$ getheilt	—	$12\frac{1}{2}$
Dergleichen von 1 CC, in $\frac{1}{100}$ getheilt	—	$12\frac{1}{2}$
Vollpipetten mit Kreisstrich am Glase, langem Eintauch- und verengtem Saugrohr:		
zu 100 CC. Inhalt	—	$12\frac{1}{2}$
„ 50 „ „	—	10
„ 25 „ „	—	10
„ 20 „	—	10
Dergleichen ohne langes Eintauchrohr zu 15 CC.	—	6
zu 10 CC.	—	6
„ 5 „	—	5
„ 1 „	—	5
100 CC. Vollpipette mit Ab- und Zufluss, mit Strich im obern und untern engen Rohr, 2 Quetschhähnen und Cautchuerohr, zur Silberanalyse	1	15
Litreflasche, mit Marke im Halse	—	15
500 CC. Flasche. desgl.	—	$12\frac{1}{2}$
250 CC. Flasche, desgl.	—	10
100 CC. Flasche, desgl.	—	$7\frac{1}{2}$

	Rthlr.	Sgr.
Mischcylinder mit Glasstöpsel, etwa 1000 CC. Inhalt, von 10 zu 10 getheilt	1	20
Büretten, Gay-Lussac'sche Form:		
zu 100 CC. in ganze CC. getheilt	—	25
„ 50 CC. in halbe CC. getheilt	—	17½
„ 30 CC. in 1/10 CC. getheilt	—	25
Glascylinder mit Fuss, graduirt:		
von 1000 CC. Inhalt, von 10 zu 10 getheilt	1	10
„ 500 „ „ „ 5 zu 5 „	1	—
„ 300 „ „ „ 1 zu 1 „	1	—
„ 100 „ „ „ 1 zu 1 „	—	22½
Urinmessgefässe von 2500 CC. Inhalt:		
von 100 zu 100 getheilt	—	20
Picnometer zur spec. Gewichtsbestimmung der Flüssigkeiten	5	—
Dergleichen mit eingeschliffenem Thermometer	25	—
Thermometer mit Papierscala von 0 bis 50° Cs. in Holzbüchse	—	22½
Dergleichen zur Bestimmung der Lebenswärme von + 25 bis 45° Cs. in 1/10 getheilt, mit Büchse	1	7½
Dergleichen auf das Rohr selbst getheilt, bis zum Siedepunct des Quecksilbers, mit Holzbüchse	1	15
Dergleichen bis 200° Cs. „	1	—
„ „ 100° Cs. „	—	22½
Urometer, aus 2 Spindeln bestehend, von 1000 bis 1020 und von 1020 bis 1040 spec. Gewicht zeigend, mit Einsenkeglas	1	—
Probiergläser, div. Weite, 6 Zoll lang, das Dutzend	—	7½
Glasstäbchen zum Umrühren, das Dutzend	—	5

Kochgläser mit dünnem Boden:

Inhalt:	4 Loth.	8 Loth.	12 Loth.	16 Loth.
à Dtzd.	15 Sgr.	20 Sgr.	25 Sgr.	1 Rthlr.

	Rthlr.	Sgr.
Bechergläser, nicht angeheftet:		
1 Satz von 5 Stück von 1 bis 8 Unzen	—	17½
Dergleichen von 9 Stück, von 1 — 16 Unzen	1	5
Spirituslampen mit Dochtträger und aufgeriebener Kappe	—	12½
Etageren mit Holzfuss zu 6 — 8 Büretten	1	10
Dergleichen mit Holzfuss zu 6 Pipetten	1	7½
Quetschhähne von Horn mit Cautchuc	—	2½

Ein vollständiger urometrischer Apparat für Aerzte kostet 11 Rthlr. 15 Sgrr. und enthält:

1 Urometer mit Einsekeglas.
1 Pienometer ohne Thermometer.
2 Mohr'sche Pipetten à 30 CC.
1 dergleichen à 50 CC.

1 Gestell zu den Buretten.
1 Burette à 30 CC. Gay-Lassac'sche Form.
1 Cylinder mit Fuss à 500 CC.
1 Litrekolben.
1 Uringefäss à 2500 CC.
5 Vollpipetten à 50, 20, 15, 10, 5 CC.
1 Satz Bechergläser à 5 Stück.
4 Kochgläser div.
12 Probierröhren.
2 Porcelaintiegel mit Deckel.
4 Porcelainabdampfschalen.
1 Spirituslampe.
2 Trichter.
12 Glasstäbe.
1 Thermometer in Holzbüchse + 50° Cs. in einer Kiste.
1 Etui mit 2 Aerometerspindeln, Thermometer und graduirtem Cylinder 3⅓ bis 3½ Rthlr.

Dr. *F. A. Greiner*, Mechanikus in Berlin, Leipziger Strasse, Nro. 48, fertigt Araeometer für das specifische Gewicht des Urines (Uroscope). Zwei Stück, für höhere und niedere specif. Gewichte nebst dazu gehörigem Thermometer und graduirtem Cylinder in einem eleganten Kästchen kosten 4 Thlr. Cour.

Ein derartiges Instrument, welches ich vielfach angewandt habe, hat sich mir als sehr brauchbar erwiesen. *J. V.*

Farbentabelle für den Urin in grossem Massstabe, nebst Gebrauchsanweisung, für Kliniken, Laboratorien etc. ist zu haben bei *Kreidel & Niedner* in Wiesbaden für 15 Ngr.

Erklärung der Abbildungen.

(Aus Dr. *O. Funke's* physiologischem Atlas.)

Tafel I.

Fig. I. Hippursäure, aus normalem menschlichen Harn dargestellt, aus Wasser umkrystallisirt.

Neben den gewöhnlichen Prismen bilden sich, besonders bei langsamer Ausscheidung der Hippursänre häufig Krystalle, welche denen des Tripelphosphats vollkommen ähnlich sind; solche sind im linken unteren Drittheil der Figur abgebildet.

Fig. 2. Harnsäure in verschiedenen Formen, theils durch Lösen und Wiederausscheiden chemisch reiner Harnsäure, theils durch Behandlung von Harnsedimenten aus harnsauren Salzen mit Säuren dargestellt, theils durch freiwillige Sedimentbildung aus Harn ausgeschieden.

Die mannichfachen Formen der Harnsäure, von denen am häufigsten erscheinenden einfachen rhombischen Tafeln mit abgerundeten stumpfen Winkeln bis zu den seltneren Modificationen sind leicht ans der Figur herauszufinden. Die im linken oberen Theil der Figur gezeichneten Dumbhells, welche zuweilen auch in spontanen Harnsedimenten vorkommen, sind künstlich dargestellt. *Funke* hat dieselben jedesmal erhalten, wenn er chemisch reine Harnsäure in concentrirter Kalilauge löste und unter dem Microscop durch concentrirte Salzsäure ausschied.

Fig. 3. Harnsediment aus Harnsäure, harnsaurem Natron und oxalsaurem Kalk gebildet, aus dem Harn eines Typhusreconvalescenten.

Eine nicht zu selten vorkommende Formation der Harnsäurekrystalle in Sedimenten besteht in den abgebildeten grossen, dichten, zu zwei mit ihren

Basen verbundenen Büscheln, welche aus unzähligen langen, schmalen, wetzsteinförmigen Krystallen zusammengesetzt sind, und in der Regel farblos erscheinen. Die schönen glänzenden, briefcouvertförmigen Krystalle, sind oxalsaurer Kalk. Die kleinen rundlichen und eckigen dunklen Körnchen, die theils einzeln, theils in unregelmässigen Gruppen und Haufen zusammenliegen, bestehen aus harnsaurem Natron, welches im Harn immer in diesen Molecularformen erscheint. (Vergl. *Taf. II, Fig. 1 und 2*).

Fig. 4. Harnsediment mit Epithelialcylindern und zahlreichen Epithelialzellen, aus der Harnblase eines Typhösen nach dem Tode mit dem Katheter entnommen.

Die abgebildeten cylindrischen Schläuche bestehen aus dem Epithelialüberzuge der Bellinischen Röhrchen, dessen rundliche, kernhaltige Zellen durch eine feinkörnige Molecularmasse deutlich sichtbar sind. Die freiliegenden keulenförmigen, geschwänzten, spindelförmigen, kernhaltigen Epithelialzellen stammen aus den Ureteren, Nieren-Becken und Kelchen.

Fig. 5. Harnsediment mit hyalinen schlauchförmigen Körpern, Blasenepithel und Schleimkörperchen, von einem mit acuter Miliartuberculose Behafteten.

Diese etwas seltner als die vorigen zu beobachtenden Harncylinder sind so hyalin und homogen, dass sie nur mit Mühe von der umgebenden Flüssigkeit unterschieden werden können. In dem gezeichneten Falle treten sie stellenweise deutlicher hervor durch die Anfüllung mit kleinen Körnchen von harnsaurem Natron; ihre Enden sind theilweise kolbig angeschwollen Daneben zeigen sich rundliche, längliche oder polygonale, meist deutlich kernhaltige Pflasterepithelialzellen der Blasenwand und stark granulirte Schleimkörperchen.

Fig. 6. Harnsediment aus Faserstoffcylindern, Blut- und Eiterkörperchen und Epithelialzellen bestehend; eiweisshaltiger Harn eines Typhösen, bei welchem die Section eine bedeutende entzündliche Infiltration der Corticalsubstanz der Nieren ergab.

Die granulirten, aus einer anscheinend körnigen Molecularmasse gebildeten cylindrischen Körper sind Faserstoffgerinsel (croupöse Exsudate) aus den Bellinischen Röhren, deren Abguss sie darstellen. Einzelne enthalten Blut- und Eiterkörperchen eingeschlossen; es zeigen sich aber auch dieselben in ziemlicher Menge frei, die Blutkörperchen meist bläschenartig aufgeschwollen, zum Theil aber noch mit deutlich sichtbarer centraler Depression. Die bipolaren Epithelialzellen sind schon bei *Fig. 4* beschrieben.

Tafel II.

Fig. 1. Harnsediment von harnsaurem Natron, aus jumentösem Morgenharn eines Tuberculösen.

Der gewöhnliche weissliche, gelbliche oder ziegelfarbene Bodensatz, welcher sich aus concentrirtem, sauer reagirenden Harn (besonders bei fieberhaften Zuständen) beim Erkalten an der Luft absetzt, besteht constant fast ausschliesslich aus Natronurat, welches sich in Molecularkörnchen ausscheidet. Bei schneller Ausscheidung sind diese Körnchen sehr fein und meist in den gezeichneten moosartigen Gruppen zusammengelagert. Dazwischen zeigen sich,

wenn der Harn einige Zeit gestanden (*Fig. 4*), einzelne Gährungspilzchen, und (am rechten unteren Rand) zuweilen Blasenepithelialzellen, die meist stark granulirt und gerunzelt erscheinen.

Fig. 2. Harnsediment aus harnsaurem Natron, Phosphaten und Schleimgerinnsel bestehend, nach dreitägigem Stehen des Harns.

Das Natronurat ist in diesem Falle in weit grösseren dunkleren Körnchen und grösseren Haufen derselben ausgeschieden als im vorhergehenden. Die in der Mitte der Figur gezeichneten, gleichmässig granulirten membranartigen Gebilde sind Bruchstücke der aus amorphen phosphorsauren Erden bestehenden Häntchen, mit welchen sich in der Zersetzung begriffener Harn an der Luft oft überzieht. Die schmäleren und breiteren gewundenen Streifen, welche aus reihenförmig geordneten äusserst feinen Pünctchen und Körnchen bestehen, sind Schleimgerinnsel, wie sie nicht selten in saurem Harn sich finden und leicht mit den oben betrachteten Harncylindern verwechselt werden können. Ausserdem finden sich auch hier Gährungspilzchen zum Theil in Reihen und Platten (wie am unteren Rand) und einzelne stark granulirte Schleimkörperchen.

Fig. 3. Harnsediment aus Tripelphosphaten und zahlreichen Schleimkörperchen bestehend, aus frisch entleertem, alkalisch reagirenden, trüben Harn eines mit Blasencatarrh Behafteten.

Die Krystalle der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia zeigen verschiedene Formen, sind aber auch ohne krystallographische oder chemische Analyse stets leicht zu erkennen. Die Schleimkörperchen sind ziemlich klein, stark contrahirt und granulirt, meist mit ihren Rändern zu grösseren panzerähnlichen Gruppen vereinigt.

Fig. 4. Harnsediment aus harnsaurem Natron, Harnsäure und Gährungspilzen bestehend, aus einem in saure Gährung beim Stehen übergegangenen Harn.

Jeder normale und fast jeder sauer reagirende krankhafte Harn unterliegt bei längerem Stehen der sauren Gährung. Unter Zunahme der sauern Reaction bilden sich in ihm die kleinen kernhaltigen Gährungspilzchen, welche sich durch Sprossenbildung vermehren und so einfache und verzweigte Reihen, wie sie dargestellt sind, bilden. Dabei scheiden sich aus den in gewöhnlicher Form vorhandenen harnsauren Natron allmälig mehr und mehr die gelbgefärbten Harnsäurekrystalle in den gezeichneten einfachen Formen aus. Ausserdem kommen nicht selten kleine Octaëder von oxalsaurem Kalk (wie z. B. am oberen rechten Rand) zum Vorschein.

Fig. 5. Harnsäuresediment aus Tripelphosphatkrystallen und harnsaurem Ammoniak bestehend, aus einem in alkalische Gährung übergegangenen Harn (eines an den unteren Extremitäten in Folge eines Rückenmarksleidens Gelähmten).

Die gezeichneten Tripelphosphatkrystalle zeigen die gewöhnlichsten, in jedem zersetzten Harn auftretenden Formen. Das harnsaure Ammoniak scheidet sich Anfangs in Form feiner Molecüle aus, aus denen sich allmälig wachsende, dunkle, stark lichtbrechende, später mit feinen verschleden langen Nadelspitzchen wie Stechäpfel besetzte Kugeln entwickeln.

Fig. 6. Salpetersaurer Harnstoff aus stark concentrirtem menschlichen Harn durch Salpetersäure ausgeschieden.

Tafel III.

Fig. 1. Harnsediment aus Harnsäurekrystallen bestehend, aus dem Urin eines an *Rheumatismus acutus* leidenden (in der Menstruation befindlichen) Mädchens.

Neben den gelbbraun gefärbten rhombischen Tafeln, Fässern, Wetzsteinen etc. von Harnsäure, die meist in Gruppen und Drusen zusammenliegen, und die gewöhnlichen Formen des so häufig in Gestalt eines goldglänzenden körnigen Sandes erscheinenden Harnsediments darstellen, zeigen sich zahlreiche deutlich gelb gefärbte, bläschenförmig aufgeblähte Blutkörperchen von sehr verschiedener Grösse.

Fig. 2. Menschliche Blutkörperchen, mit Wasser behandelt.

Die allmälige Umwandlung der Blutzellen durch Wasser ist in der Figur am linken Rande beginnend, nach rechts zunehmend, dargestellt. Die erste Folge der Wassereinwirkung ist, dass sich die Zellen aufblähen, mehr linsenförmig und endlich sphärisch werden, indem sich die centrale Depression ausgleicht und endlich vorwölbt, damit ist nothwendig eine Verjüngung des Querdurchmessers der Scheiben verbunden. Sie erscheinen daher kleiner, der Schatten in der Mitte erblasst und verschwindet, um so mehr tritt am Rande ein Kugelschatten hervor, bei den wenigen auf dem Rande liegenden Zellen zeigt sich deutlich die linsenförmige Gestalt. Bei weiterer Einwirkung werden die Zellen immer matter und blasser, immer schwieriger von der umgebenden Flüssigkeit zu unterscheiden, da ihr Inhalt durch Wasserimbibition ein gleiches Lichtbrechungsvermögen mit der äusseren Flüssigkeit erlangt: sie erscheinen nur noch wie äusserst zarte hyaline Bläschen und werden endlich ganz unsichtbar.

Setzt man alsdann eine concentrirte Lösung eines Mittelsalzes zu, so erscheinen sie wieder in den rechts abgebildeten verzerrten, eckigen und zackigen Formen.

Fig. 3. Eiterkörperchen.

Die untere Hälfte der Figur zeigt die normalen Eiterkörperchen als runde blasse, matt granulirte Bläschen von etwas verschiedener Grösse, von denen eine ziemliche Anzahl einen einfachen runden excentrischen Kern, einige aber auch einen mehrfach gespaltenen Kern durch die Hülle durchscheinen lassen. Wie die Figur zeigt, sind einzelne der cytoiden Körperchen sehr deutlich durch scharfe Linien contourirt, während andere nur matte, wie verwaschene Contouren zeigen. Die obere Hälfte der Figur zeigt die Einwirkung der Essigsäure auf die Eiterkörperchen. Sie blähen sich auf, ihre Oberfläche wird glatt und so hyalin, dass die Contouren bald gar nicht mehr zu unterscheiden sind; dafür werden die Kerne in verschiedener Zahl und Form sichtbar, theils einfache runde, längliche, bisenitförmige, hufeisenförmige, theils doppelte oder drei- und vierfache in den gezeichneten verschiedenen Formen und Gruppirungen, wie sie durch Spaltung der einfachen entstehen.

Fig. 4. Cystin, aus einem Blasenstein erhalten, aus Aetzammoniak umkrystallisirt.

Fig. 5 und *6* veranschaulicht die wichtigsten und am häufigsten vorkommenden organisirten Gebilde, welche sich bei Krebs der Harnblase im Urinsediment finden.

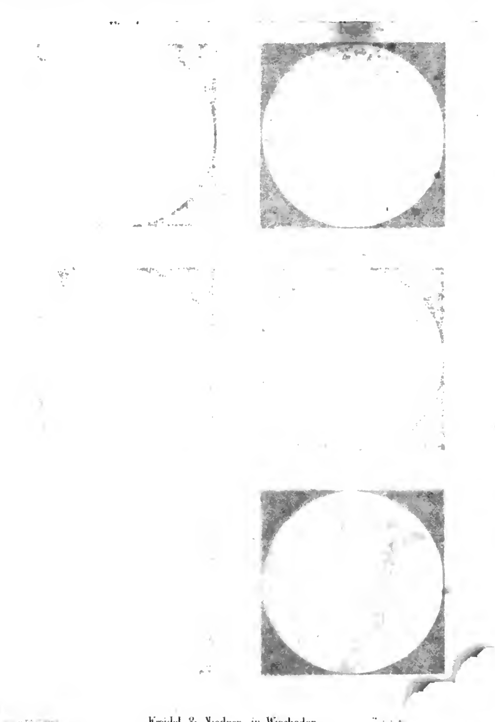
Die spezielle Erklärung der einzelnen Figuren und deren Bedeutung s. im §. 102.

Tafel IV.

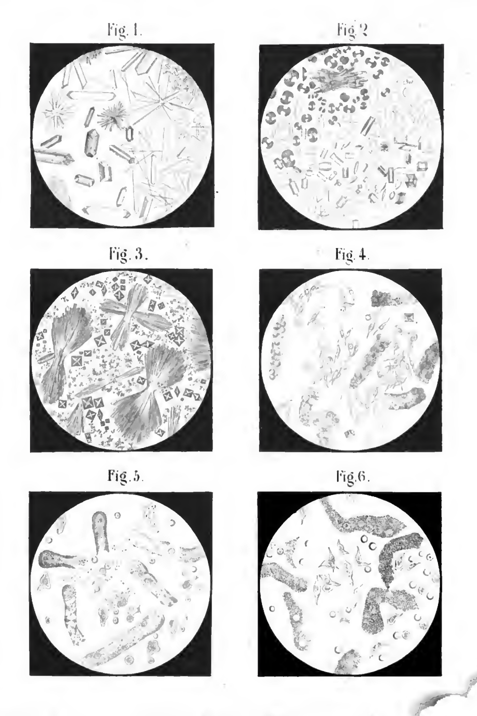
Farbentabelle des Harns nach Vogel.

Fig. 1 blassgelb.
„ *2* hellgelb.
„ *3* gelb.
„ *4* rothgelb.
„ *5* gelbroth.
Fig. 6 roth
„ *7* braunroth
„ *8* rothbraun.
„ *9* braunschwarz.

Druck von C. W. Leske in Darmstadt.

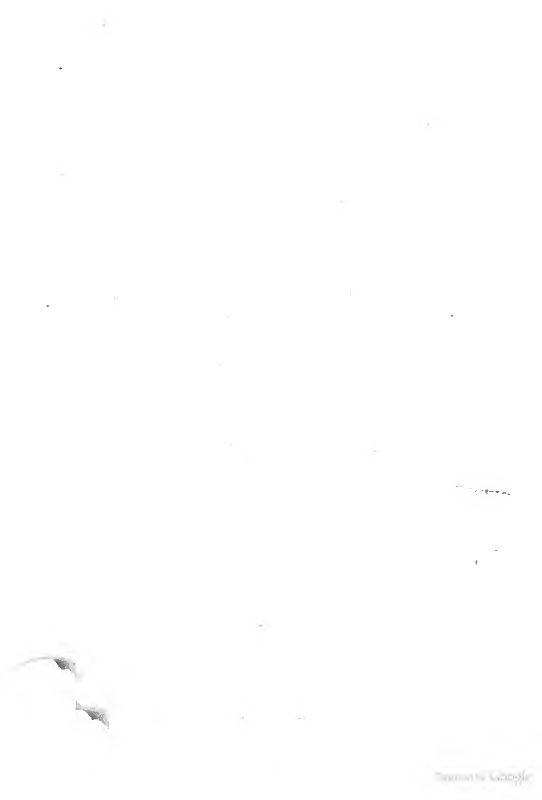


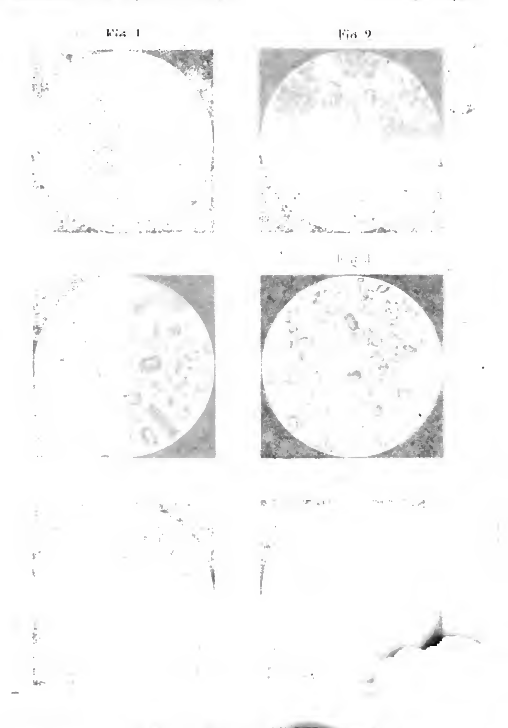
Kreidel & Niedner in Wiesbaden.

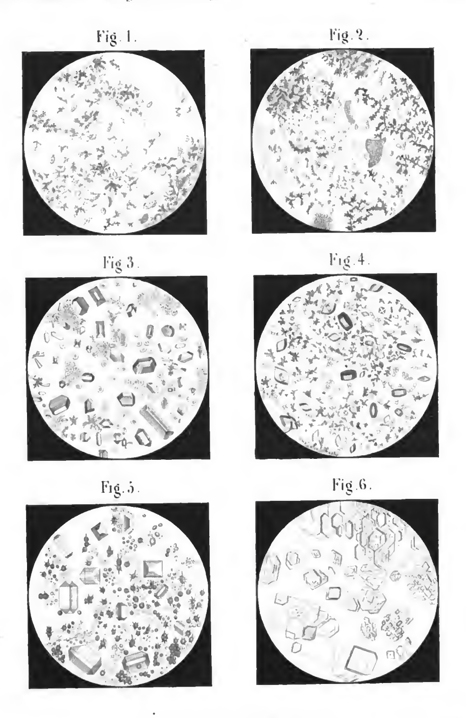


Kreidel & Niedner in Wiesbaden.

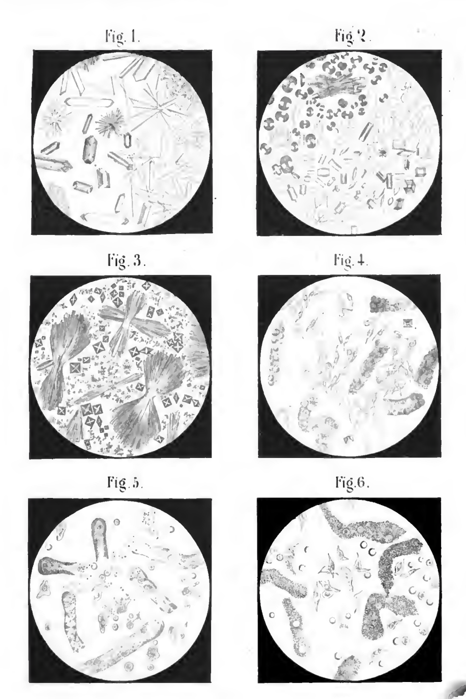
Lith Anst.




Fig. 1
Fig. 2

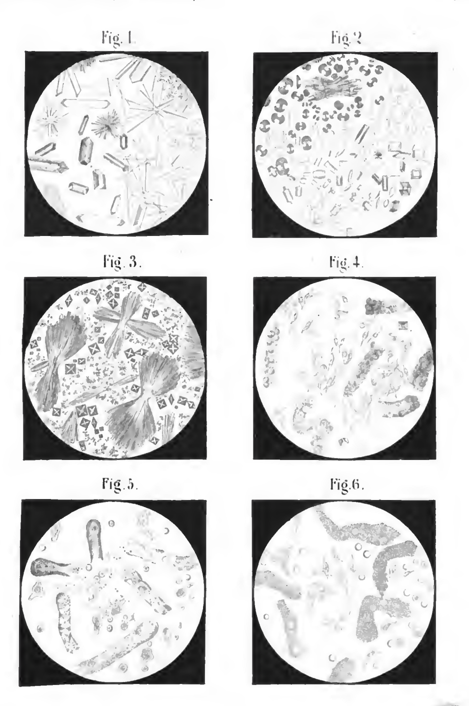


Kreidel & Niedner in Wiesbaden.

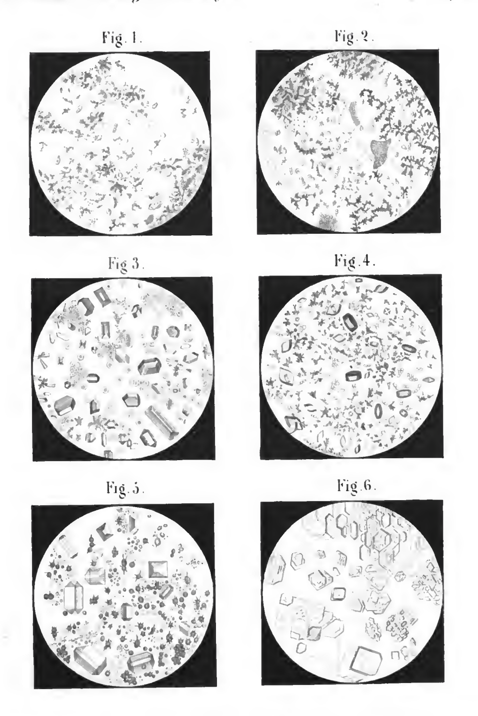


Kreidel & Niedner in Wiesbaden.

Lith. Anst. v. J. Lehr

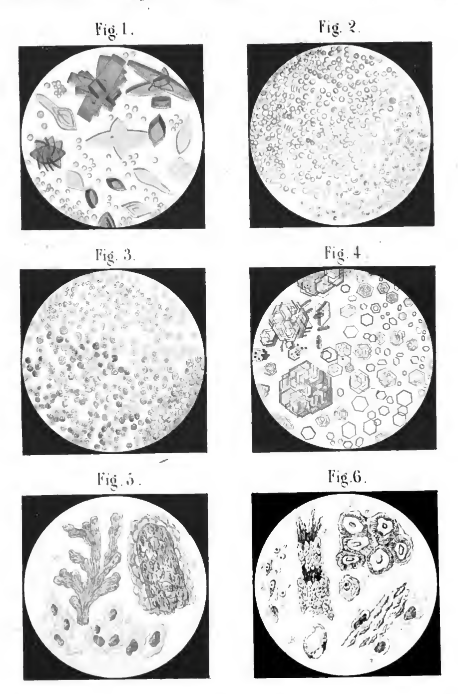


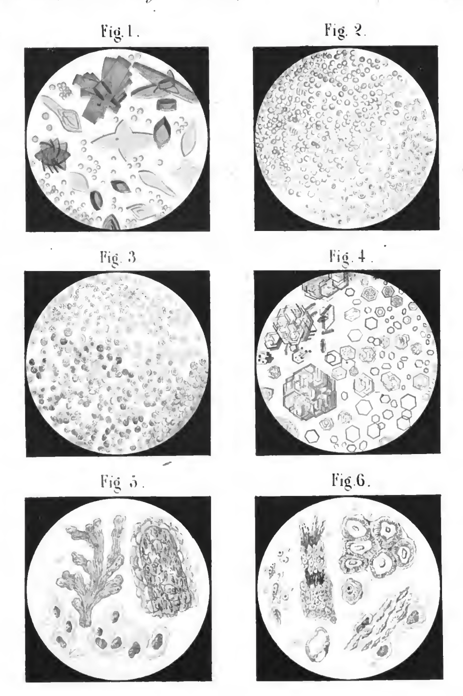
Kreidel & Niedner in Wiesbaden



Kreidel & Niedner in Wiesbaden.




Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.



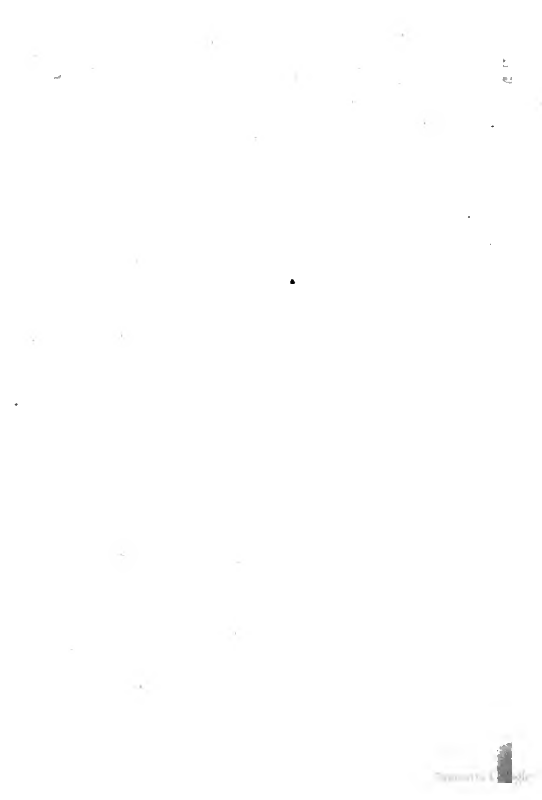
Kreidel & Niedner in Wiesbaden

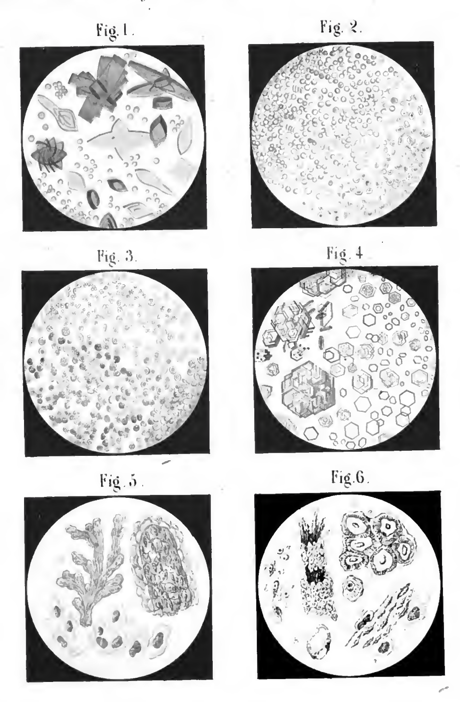
Lith. Anst.



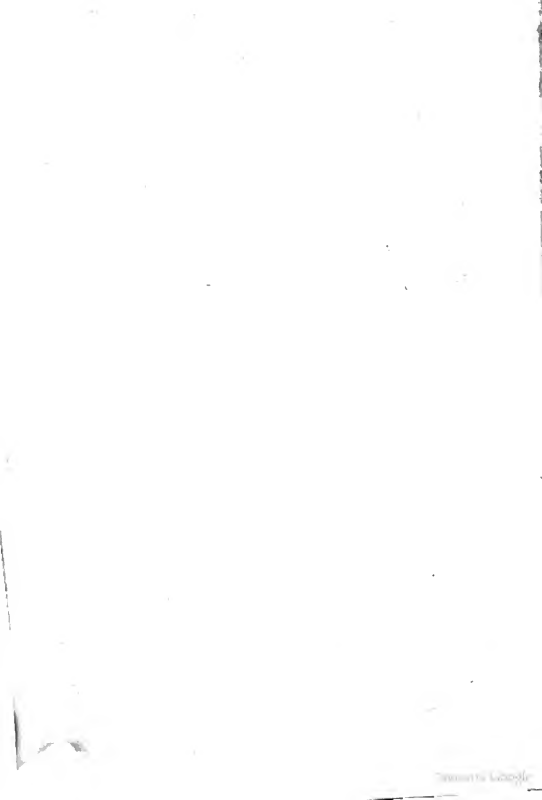
Farbentabelle für den Urin.

Kreidel & Niedner in Wiesbaden
Lith. Anst. v. J. Lehr





Kreidel & Niedner in Wiesbaden.





Farbentabelle für den Urin.

Nat. gez. v. Dr. J. Vogel Kreidel & Niedner in Wiesbaden Lith. Anst. v. J. Lehnhardt

